

N° D'ORDRE
50

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Raymonde LASSERRE

Ingénieur Chimiste E.C.I.L.

Licenciée ès-Sciences

**PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES
SELS ZIRCONIUM ET A L'ÉTUDE DU TANNAGE
AU SULFATE DE ZIRCONIUM.**

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Juin 1950 devant la Commission d'examen

MM. PRETTRE.....	Président.
R. PARIS.....	} Examinateurs.
J. COLONGE.....	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gailleton, 42

1950

N° D'ORDRE
50

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Raymonde LASSERRE

*Ingénieur Chimiste E.C.I.L.
Licenciée ès-Sciences*

PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES
SELS ZIRCONIUM ET A L'ÉTUDE DU TANNAGE
AU SULFATE DE ZIRCONIUM.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Juin 1950 devant la Commission d'examen

MM. PRETTRE... ..	Président.
R. PARIS... ..	} Examineurs.
J. COLONGE... ..	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gailleton, 42

1950

THESIS

PRESENTED

TO THE FACULTY OF SCIENCES

OF THE UNIVERSITY OF LYON

IN FULL FULFILLMENT

OF THE REQUIREMENTS

FOR THE

DEGREE OF DOCTOR

IN THE

SCIENCE OF



UNIVERSITE DE LYON -FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M.DOUIN

Assesseur

M.EYRAUD

Doyen Honoraire

M.LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY
MEUNIER

MM.
SIRE
FROMAGEOT
LOCQUIN

Professeurs

MM.LONGCHAMBON - Minéralogie
DOUIN - Botanique
DEJARDIN- Physique
SOLLAUD- Zoologie
THIBAUD- Physique atomique
EYRAUD- Calcul différentiel et intégral
THORAL- Géologie
DOEUVRE- Chimie organique
PRETTRE- Chimie Industrielle
KUHNER- Botanique
COURTY- Chimie-physique
CORDIER- Physiologie
MALECOT- Mécanique rationnelle
PARIS- Chimie Minérale
AUMERAS- Chimie
DE LARAMBERGUE-A.Zoologie
BERNARD- Physique
BENARD- Chimie
VIRET- Géologie
COLONGE- Chimie

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. MEUNIER P. Chim. Biologique.
GILLES - Botanique.
MOUSSA - Physique.
NIGON - Zoologie.
BRACONNIER - Mathématique.
M^{me} CHAIX - Chimie biologique.
M. JANIN - Physique.

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY - Astronomie et Physique supérieure.
STRIFFLING - Météorologie.
PELLETIER - Géologie.
M^{me} FIASSE - Zoologie.
MM. WAUTIER - Zoologie.
GARRIGUES - Botanique.
LESBRES - Chimie.
MESNARD - Physique.
PENNANEAC'H - Mathématiques.
GAUTHIER J. - Chimie.
MAZENOT - Géologie.
GAUTHIER H. - Géologie.
MURET - Botanique.
FIASSE - Zoologie.

Secrétaire

M. ROUX -

A MES CHERS PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552303_0007

A Monsieur le Docteur Paul CHAMBARD

Directeur de l'Ecole Française de Tannerie

Directeur de l'Institut de Recherches pour
les industries du cuir.

Président de l'Union internationale des
Sociétés des chimistes
des industries du cuir.

HOMMAGE RESPECTUEUX

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut de recherches pour les industries du cuir sous la direction de Monsieur le Docteur Paul CHAMBARD.

Que mon Maître veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance non seulement pour la sollicitude et la haute compétence avec lesquelles il m'a guidé dans ces recherches, mais aussi pour tout le soin qu'il apporte à ma formation de "chimiste du cuir".

Je remercie Monsieur le Professeur PÂRIS, pour les conseils éclairés qu'il a bien voulu me prodiguer, au cours de l'étude des sels de zirconium.

Ma gratitude va aussi à Monsieur le Professeur MEUNIER, directeur honoraire de l'école de Chimie Industrielle de Lyon, qui a orienté ma carrière vers les industries du cuir; à Messieurs LOOS, GASTELLU et JAMET, ainsi qu'à mes anciens Professeurs, pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur PRETTE d'avoir bien voulu présider mon Jury.

Je me fais un devoir d'adresser mes remerciements à l'Association de l'Institut de recherches pour les Industries du Cuir dont la compréhension et l'aide matérielle m'ont permis d'effectuer ce travail.

E R R A T A

Page 16 :

Lire $5 \text{ Zr (SO}_4 \text{)}_2$ 9 Zr (OH)_4 $40 \text{ H}_2 \text{ O}$

au lieu de :

$3 \text{ Zr (SO}_4 \text{)}_2$ 9 Zr (OH)_4 $40 \text{ H}_2 \text{ O}$

Page 49 :

Lire $a - c$ = quantité de Zr O_2 absorbé par la peau

et $\frac{c}{b - x} = d$

au lieu de :

$\frac{a - c}{c}$ = quantité de Zr O_2 absorbé par la
peau

$b - x = d$

Page 80 :

Lire $\text{Zr (SO}_4 \text{)}_2$ Zr (OH)_4 $n \text{ H}_2 \text{ O}$

au lieu de :

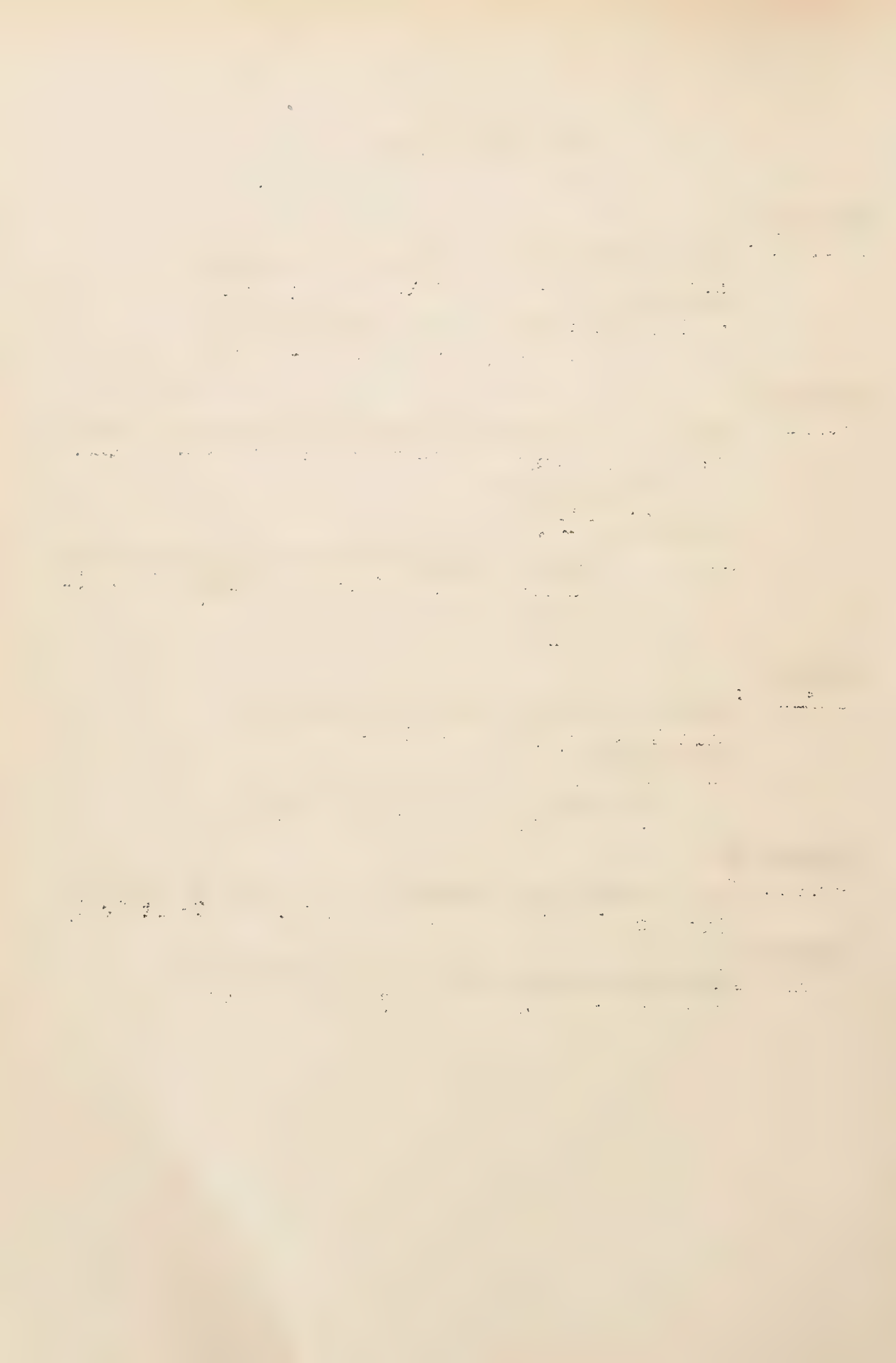
$\text{Zr (SO}_4 \text{)}_2$ Zr (OH)_2 $n \text{ H}_2 \text{ O}$

Tableau 39

Lire en tête des colonnes 8 et 9 : $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$ et Zr O_2

Tableau 35

Dernière colonne: Lire : 3,I au lieu de 3I



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES SELS DE

ZIRCONIUM

ET A L'ETUDE DU TANNAGE AU SULFATE DE ZIRCONIUM

INTRODUCTION

Le tannage des peaux s'effectue à l'heure actuelle à l'aide de tanins végétaux, de tanins synthétiques ou de sels minéraux; certains sels métalliques sont en effet doués d'un pouvoir tannant, en particulier ceux des métaux trivalents : chrome, fer, aluminium.

L'utilisation de l'un ou l'autre de ces divers modes de tannage est conditionnée par la qualité du cuir que l'on désire obtenir et l'emploi auquel on le destine.

Ainsi, l'obtention de beaux cuirs blancs ou de teintes pastels clairs réclame des tanins ne colorant pas la peau. Pendant longtemps, ces cuirs ne purent être obtenus que par tannage au formol, qui donne généralement des cuirs assez fragiles; par tannage à l'alun avec lequel on obtient des cuirs peu résistants à l'eau; ou indirectement, lorsque l'on désire un cuir solide, par décoloration chimique du cuir au chrome en surface, mais la couleur blanchée réapparaît à l'usage.

Ces dernières années, ont apparu des tannages blancs aux tanins synthétiques et aux sels de zirconium.

C'est en Amérique, durant la dernière guerre, que le tannage au zirconium a vu son développement s'accroître, mais le pouvoir tannant des sels de zirconium était déjà connu depuis longtemps, et des essais industriels avaient été tentés en Allemagne avant 1939.

L'étude théorique de ce nouveau tannage nous a paru présenter un vif intérêt, du fait de la nette différence qu'il présente avec les autres tannages minéraux; de telles études nous paraissent pouvoir favoriser son développement.

Avant d'entreprendre l'étude particulière des différents facteurs intervenant dans le tannage au sulfate de zirconium, nous avons pensé qu'il était bon d'essayer de préciser la constitution chimique des sels de zirconium, en particulier des sulfates basiques; dans ce but, nous avons effectué l'étude thermogravimétrique de leur décomposition. Nous avons également essayé de marquer de nouvelles différences entre les solutions de sulfate de zirconium préparées à froid et portées à l'ébullition.

Les résultats de ces travaux sont exposés au cours des chapitres suivants :

.....

1ère PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES SELS DE ZIRCONIUM.

- Chapitre I - Rappel de notions chimiques
Chapitre II - Préparation de ces sels et étude thermogravimétrique de leur décomposition.
Chapitre III - Comparaison des solutions de sulfate de zirconium à 2,5 % de ZrO_2 préparées à froid et portées à l'ébullition.
Courbe de neutralisation potentiométrique
- - - calorimétrique
passage sur des résines échangeurs d'ions.

2ème PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU TANNAGE AU SULFATE DE ZIRCONIUM.

- Chapitre I - Historique du tannage au zirconium.
Chapitre II - Méthodes analytiques utilisées.
Chapitre III - Influence de la concentration de la liqueur tannante et influence de l'addition de SO_4Na_2
Chapitre IV - Influence de la basification.
Chapitre V - Influence de l'acidification.
Chapitre VI - Neutralisation du cuir :
1) par addition de sels alcalins
2) par lavage continu à l'eau.
Chapitre VII - Tannage sur peau dont les fonctions chimiques ont été partiellement bloquées :
blocage des fonctions aminées
blocage des fonctions carboxyliques
Chapitre VIII - Théorie du tannage.

3ème PARTIE

Conclusions générales.

1^{ère} PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES SELS DE

ZIRCONIUM

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES SULFATES DE ZIRCONIUM

ET METHODES DE TRAVAIL UTILISEES

La Chimie des sels de zirconium a toujours été regardée comme un domaine fort complexe.

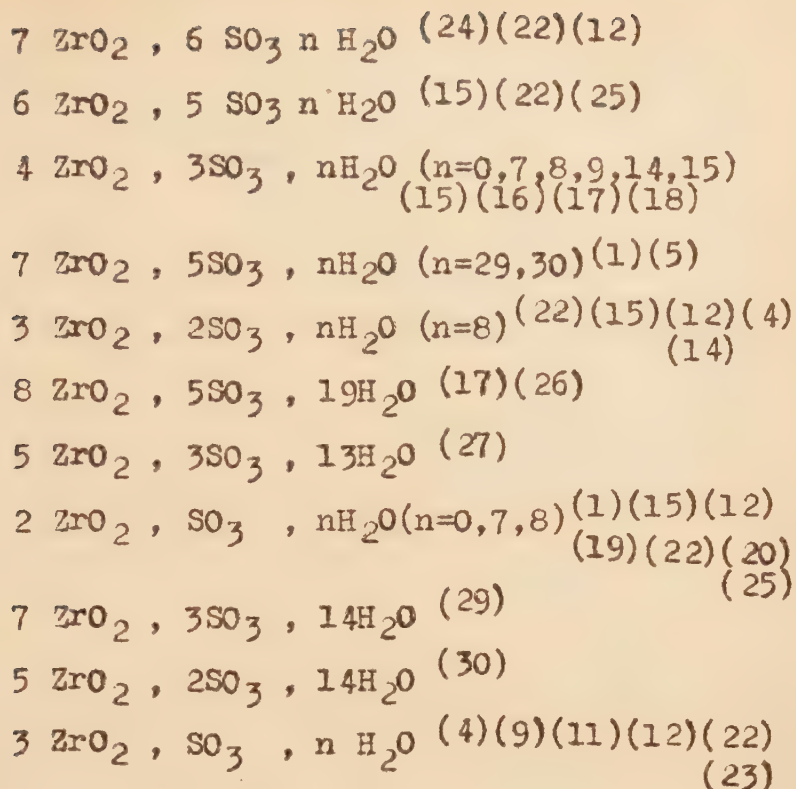
Le caractère amphotère de cet élément, à valence élevée (4) et à faible électropositivité, lui permet en effet d'entrer dans les combinaisons les plus variées et à côté de sels bien cristallisés on obtient aussi des composés à propriétés plus ou moins colloïdales et de compositions variables.

L'hydrolyse particulièrement grande de ces sels en solution, en a rendu l'obtention et l'étude particulièrement difficile, les méthodes habituelles de travail ne pouvant être le plus souvent utilisées. Ceci explique les nombreuses contradictions que l'on relève dans la littérature même pour les sels d'anions usuels : chlorures, sulfates, nitrates.

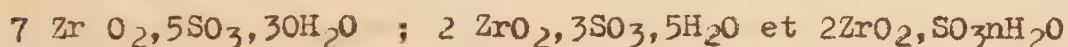
Rien que pour les sulfates de zirconium on a signalé l'existence de plus de 30 combinaisons (a).

- les sulfates acides : $Zr(SO_4)_2$, H_2SO_4 (1)
 $Zr(SO_4)_2$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (1) (2)
 $Zr(SO_4)_2$, H_2SO_4 , $2H_2O$ (1) (3)
 $Zr(SO_4)_2$, H_2SO_4 , $3H_2O$ (2)
- les sulfates neutres : $Zr(SO_4)_2$ (4) (5) (6) (7) (8) (1) (3)
 $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (15)
 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (9)(10)(11)(12)(13)(14)
- les sulfates basiques : $2 ZrO_2$, $3SO_3$, $n H_2O$ ($n=0-5$) (1)(2)(12)(16)
(17)
 $3 ZrO_2$, $4SO_3$, $15H_2O$ (21)(22)(12)
 $4 ZrO_2$, $5SO_3$, $4H_2O$ (17)
 $6 ZrO_2$, $7SO_3$, $19H_2O$ (14)(22)(12)
 ZrO_2 , SO_3 , $n H_2O$ ($n=0,2,4$) (2)(4)(12)(15)
(19)(20)(23)

(a) Une bibliographie plus détaillée de ces sels a été donnée par Falinski dans sa thèse Paris 1941.



L'existence des sulfates suivants :



paraît maintenant bien certaine, confirmée par les travaux de Hauser (16)(17) Chauvenet (12)(13)(22) Britton (20) et par l'étude du système $\text{ZrO}_2\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ faite à 25°C par Falinski (1) et par Buser (3) au moyen de la méthode des solubilités et de la méthode des restes. Par contre de nombreux autres sels basiques paraissent plus ou moins douteux et furent du reste déjà contestés par certains auteurs en particuliers Hauser (25) et Chauvenet (12)(13)(25).

L'étude de la zone de stabilité thermique de ces différents sulfates, l'obtention de sels plus basiques ou d'hydrates inférieurs par décomposition thermique n'avait pas jusqu'à présent été faite de façon systématique.

Ayant à notre disposition une thermobalance à enregistrement photographique nous avons entrepris cette étude pour les sels identifiés par M. Falinski (1) et W. Buser (3). Nous y avons ajouté l'oxychlorure de zirconium dont l'existence des nombreux hydrates demandait à être confirmée.

L'existence du sulfate de zirconyle et celles des sels basiques obtenus par action de l'alcool sur les solutions concentrées de sulfate de zirconium ont déjà donné lieu à de nombreuses

.....

discussions nous avons pensé qu'il serait bon de préparer à nouveau ces sels suivant les méthodes indiquées par les différents auteurs et d'étudier les corps obtenus à la thermobalance en même temps que nous en effectuons l'analyse chimique.

Comme matière première nous avons eu à notre disposition des sables zirconifères et des produits industriels : des oxydes et oxy-chlorure de zirconium gracieusement mis à notre disposition par la Société Chimique des terres rares, et du sulfate de zirconium que nous a obligeamment fourni la Société Rohm et Haas de Philadelphie.

C'est à partir de ces différents produits que nous avons préparé l'oxychlorure de zirconium, sel bien cristallisé que l'on peut obtenir à l'état de pureté, et qui servira de point de départ pour la préparation de tous les autres sels de zirconium étudiés.

L'analyse chimique de ces différents sels a été effectuée de la façon suivante :

Le zirconium était dosé à l'état de ZrO_2 par précipitation de l'hydroxyde par l'ammoniaque, suivie d'un lavage à l'eau bouillante et d'une calcination au moufle à $900^{\circ}C$. Pour le lavage du précipité nous avons utilisé un petit buchner dont les parois étaient tapissées par un filtre sans cendre ce qui présentait l'avantage de pouvoir effectuer un lavage à fond avec aspiration à la trompe à eau et supprimant la nécessité d'une double précipitation pour le dosage ultérieur de l'ion sulfate.

L'ion sulfate était dosé sur le filtrat à l'état de sulfate de baryum par précipitation à chaud en milieu chlorhydrique à l'aide de $BaCl_2$. Dans le cas des sels basiques insoluble dans l'eau l'analyse a été faite après dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré.

Pour l'étude thermogravimétrique de ces sels nous avons utilisé la thermo balance à enregistrement photographique de Chenevard (a) qui permet de réaliser une pesée continue en fonction du temps à température fixe ou variable et à la pression atmosphérique.

Nous ne rappellerons que brièvement le principe et le fonctionnement de cet appareil.

"Il est essentiellement composé d'une balance sensible dont le fléau est suspendu par 2 fils de tungstène qui réalisent une articulation sans frottement solide. Les deux bras du fléau sont inégaux; à l'extrémité du bras le plus long est fixé un petit miroir circulaire concave. Derrière celui-ci un contre-poids mobile permet d'obtenir au début de chaque opération la position désirée du fléau. L'extrémité du petit bras soutient, par un fil de tungstène, une tige de quartz lestée, dont la partie supérieure peut supporter un creuset. Cette tige pénètre librement à l'intérieur d'un four électrique vertical, placé au-dessus de la balance; cette

(a) construit par les aciéries d'Imphy.

dernière est ainsi soustraite aux courants d'air chaud. Deux amortisseurs à huile empêchent la tige de quartz d'acquérir un mouvement pendiculaire. Une variation de masse du produit placé dans le creuset incline le fleau, et l'image ponctuelle d'une source lumineuse réfléchie par le miroir subit un déplacement vertical qu'on peut admettre proportionnel à la variation de masse par approximation des petits angles. La sensibilité d'un tel dispositif est réglable par déplacement du centre de gravité de l'équipage au moyen d'un contre poids : comme ordre de grandeur on choisit souvent la sensibilité correspondant au déplacement du spot lumineux de 50 mm environ pour 100 milligrammes de surcharge. Le spot lumineux inscrit la courbe de variation de poids sur un papier photographique enroulé sur un cylindre vertical animé d'une vitesse de rotation uniforme grâce à un mouvement d'horlogerie.

Le chauffage du creuset est réalisé au moyen d'un four tubulaire à résistance pouvant être déplacé verticalement au moyen de glisseurs, et équilibré par un contre poids. Ce four est muni d'un dispositif de régulation permettant soit de le maintenir à température constante, soit de faire décrire un cycle thermique imposé. Lorsque les expériences sont faites à température régulièrement croissante celle-ci est repérée de temps en temps par un thermomètre dont le réservoir est placé au voisinage immédiat du creuset sans le toucher, pour les températures inférieures à 360°C et à l'aide d'un couple platine-platine-rodé pour les valeurs supérieures; des traits de repères correspondant à ces températures peuvent alors être marqués sur l'enregistrement au moyen d'un vibreur automatique qui démasque à côté du spot, un faisceau lumineux plus large".

Pour nos essais faits à température croissante nous avons choisi un gabarit du système de régulation permettant de faire monter linéairement la température de 900°C en 6 heures. La vitesse de rotation adoptée pour le cylindre enregistreur était d'un tour en 3 heures, et la quantité de sel utilisée était choisie de telle façon que la perte de poids maximum soit de 0,350 g.

CHAPITRE II

PREPARATION DE QUELQUES SELS DE ZIRCONIUM ET ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LEUR DECOMPOSITION.

1 - OXYCHLORURE DE ZIRCONIUM -

Ce sel est l'un des mieux connus des sels de zirconium, par suite de sa grande facilité de cristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré, permettant de l'obtenir à l'état de pureté; mais l'existence de ses hydrates reste très controversée.

Il est aujourd'hui admis que c'est le sel octohydraté que l'on obtient soit par addition d'acide chlorhydrique à une solution de chlorure de zirconium soit par action de l'acide chlorhydrique sur la zircone hydratée et cristallisation en milieu chlorhydrique concentré (9N) (9-31-32-33-34-35-40-41) et que l'existence d'hydrate supérieur à $9H_2O$ mentionné par HERMANN (36) et KULKA (37), et obtenu de la même manière, peut être considérée comme erronée.

De nombreux hydrates inférieurs ont été mentionnés à 6,5 (31) - 6(32-33) - 5,5 (32) - 4,5(38) - 4(32-39) - 3,5(33) - 3(39-40) - $2H_2O$ (32-39-41) de même que l'existence du sel anhydre (40-41).

Si l'on regarde les valeurs données par les différents auteurs, on est en droit de se demander s'il s'agit bien d'hydrates définis. La plupart proviendraient de la déshydratation du sel $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ soit à l'air sec (sel à $6H_2O$) soit sur H_2SO_4 (sel à $4H_2O$) soit sous vide sec (sel à $3,5H_2O$), soit par chauffage à l'air sec (sels à 6,4 et $2H_2O$) ou par chauffage dans un courant d'acide HCl (sel à $3H_2O$). L'existence des hydrates à 6,5 - 4,5 - $3H_2O$ a déjà été contestée par LANGE (32) qui après une étude du comportement à la chaleur des oxychlorures de zirconium n'admet que les hydrates 8, 6, 4, $2H_2O$.

CHAUVENET (33) a tracé la courbe de la chaleur de dissolution en fonction du poids moléculaire de différents mélanges d'eau et d'oxychlorure correspondant à tous les hydrates; et de l'observation des points anguleux obtenus il a conclu à l'existence des seuls hydrates 2 - 3,5 - 6 - $8H_2O$. Nous avons donc jugé utile de reprendre cette question par analyse thermogravimétrique.

A - PREPARATION DE $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

Nous avons préparé l'oxychlorure de zirconium selon la méthode habituelle en dissolvant à chaud de la zircone hydratée dans de l'acide chlorhydrique dilué 1/1. La liqueur obtenue était

.....

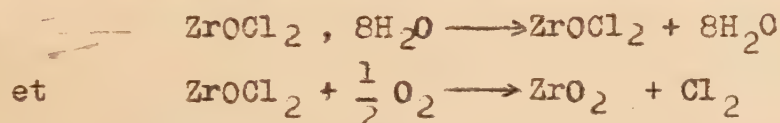
ensuite concentrée; par refroidissement on obtenait des cristaux en fines aiguilles qui, après filtration, ont été recristallisés 2 ou 3 fois dans l'acide chlorhydrique 9 N. Les cristaux séchés à l'air ordinaire correspondaient bien à la formule $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ mais, abandonnés à l'air libre, ils s'effleurissaient à la longue.

B - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

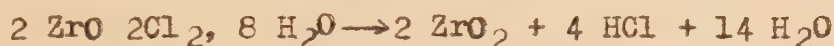
Nous avons effectué 2 courbes de décomposition thermique. Pour la 1ère l'oxychlorure de zirconium octohydraté a été porté à 700° en 4 heures (fig.2); pour la 2ème nous avons effectué une montée plus lente de la température de 20 à 600° degrés en 6 heures (Fig. I).

Sur les 2 courbes nous avons noté un palier horizontal jusqu'à 48° environ, le sel commence alors à se décomposer rapidement jusque vers 230° environ la décomposition devient ensuite beaucoup plus lente pour la dernière partie de la courbe, elle s'achève vers 550° .

La somme de la perte de poids au cours de la décomposition (calculée d'après la courbe) et du poids de zircone restant dans le creuset, est égale au poids initialement mis en oeuvre. Il n'y a donc pas eu oxydation et la réaction de décomposition ne peut donc s'écrire



mais beaucoup plus vraisemblablement.



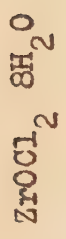
et par suite l'obtention de l'oxychlorure de zirconium par simple deshydratation serait impossible dans ce cas.

Nous ne notons aucun palier sur la courbe, indiquant la formation d'hydrate inférieur. Il est très vraisemblable qu'il y a eu à la fois départ d'eau et d'acide chlorhydrique. Il se pourrait que, (comme l'indique CHAUVENET pour le sel $3,5 H_2O$ chauffé entre 100 et 150°), il y ait formation d'un composé intermédiaire non stable $ZrOCl_2 \cdot H_2O$, par action d'une molécule d'eau sur $ZrOCl_2$. Ce composé se décomposerait à son tour à partir de 230° pour donner $ZrOCl_2$, $ZrO_2 \cdot H_2O \rightarrow 2 ZrO_2 + 2 HCl$ ce qui expliquerait le plus faible pente de la courbe à partir de ce moment; cette dernière fraction d'acide chlorhydrique représente en effet les 11% du sel $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ valeur que nous retrouvons très sensiblement sur la courbe pour la perte de poids entre 230° et 550° .

II - SULFATE DE ZIRCONIUM ANHYDRE -

BERZELIUS (4) le premier a mentionné l'obtention du sulfate de zirconium anhydre

44 58 77



48

155

228

600

FIG. 1

240

550

900

FIG. 2

La préparation de ce sel peut être effectuée en chauffant de la zircone avec de l'acide sulfurique concentré et en chassant l'excès d'acide en évitant la décomposition du produit formé. BERZELIUS (4) pour cela maintenait le chauffage au-dessous du rouge sombre, BAILER (5) le limitait à 350-400°C et HAUSER (6) à 360-380°C. Ce dernier auteur insiste sur la nécessité de soustraire le sulfate à la vapeur d'eau soit en évaporant dans un matras à col étroit, soit en faisant passer un courant d'air sec au-dessus de la substance. Cependant, Von HEVESY & CREMER (8) signalent que les produits ainsi obtenus contiennent encore H_2SO_4 en excès et comme d'autre part un chauffage à des températures plus élevées entraîne une décomposition, ils concluent à l'impossibilité d'obtenir $Zr(SO_4)_2$ anhydre.

Une autre méthode de préparation à partir de l'oxychlorure de zirconium, indiquée par ROSENHEIM & PINKER (42) et reprise depuis par FALINSKI (1) fait réagir l'acide sulfurique concentré sur l'oxychlorure de zirconium octohydraté avec élimination ultérieure de l'acide sulfurique en excès.

Un dernier mode d'obtention par deshydratation de $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ a été plus récemment utilisé par BUSER (3).

Nous avons successivement préparé le sulfate de zirconium par les 2 dernières méthodes. A l'aide de la thermobalance nous avons voulu vérifier si nous obtenions bien le même corps dans les 2 cas et également nous rendre compte si, comme l'indique Von HEVESY et CREMER (8) la décomposition de ce sel anhydre s'effectue directement en ZrO_2 et SO_3 sans passage intermédiaire par des sels basiques.

A - PREPARATION DE $(Zr(SO_4)_2$

1°/ A partir du chlorure de zirconyle.

Nous avons suivi exactement le mode opératoire indiqué par M. FALINSKI (1). A 100 gr. de chlorure de zirconyle on ajoute lentement 50 cm³ d'acide sulfurique concentré pur; il y a dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un magma pâteux. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, à froid, on évapore le mélange avec précaution sur bain de sable. La masse se ramollit, il se dégage de la vapeur d'eau et le produit devient de plus en plus épais ce qui oblige à remuer constamment le mélange pour éviter les projections. Il se produit ensuite un nouveau ramollissement de la masse avec dégagement d'eau et d'acide sulfurique; le produit devient gris et il ne se dégage plus à ce moment que des vapeurs de SO_3 . On termine par un chauffage au moufle à 350°, jusqu'à poids constant; et on obtient ainsi une poudre blanche que l'on flaconne immédiatement. L'analyse de différentes préparations ainsi effectuées nous a donné les valeurs suivantes :

	<u>% ZrO_2</u>	<u>% SO_3</u>
	43.8	56.2
	43.6	56.3
	43.4	56.5
Calculer pour	43.8	56.2
$Zr(SO_4)_2$	43.5	56.5

.....

2°/ A partir du sulfate tétrahydraté.

Ce sel est d'abord séché à l'étuve à 200° durant une nuit. BUSER (3) a noté qu'à ce moment il reste encore une molécule d'eau et qu'il faut une température supérieure à 240°C pour l'éliminer. Ayant tracé auparavant la courbe de décomposition thermique du sulfate tétrahydraté, nous savions que ce sel ne devient anhydre qu'à partir de 320° C v.p.13). Nous avons donc achevé la déshydratation au moufle à 320° jusqu'à poids constant.

Ce sel donnait à l'analyse :

% ZrO_2 : 43,6 ; % SO_3 : 56,4.

B - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

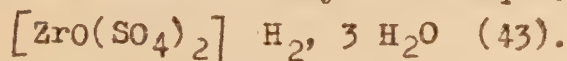
Les échantillons de $Zr(SO_4)_2$ préparés par l'une ou l'autre des deux méthodes précédentes conduisent à la même courbe de décomposition thermique (fig.3) lorsqu'on élève régulièrement la température jusqu'à 900° en 6 heures.

Nous notons un palier jusque vers 390°C, température à partir de laquelle le sel commence à se décomposer d'abord très lentement, puis plus rapidement à partir de 630° environ et très rapidement entre 730 et 800°; les dernières traces de SO_3 s'éliminant lentement entre 800 et 900° C. A partir de 900° nous obtenons un palier horizontal correspondant à la zircone restée dans le creuset.

La perte de poids mesurée entre le palier supérieur et le palier inférieur de la courbe 3 correspond très exactement au départ de deux molécules de SO_3 pour une molécule de sulfate anhydre engagé par conséquent nos résultats d'analyse thermogravimétrique confirment les conclusions de V. HEVESY et CRAMER et excluent nettement la formation intermédiaire de sels basiques.

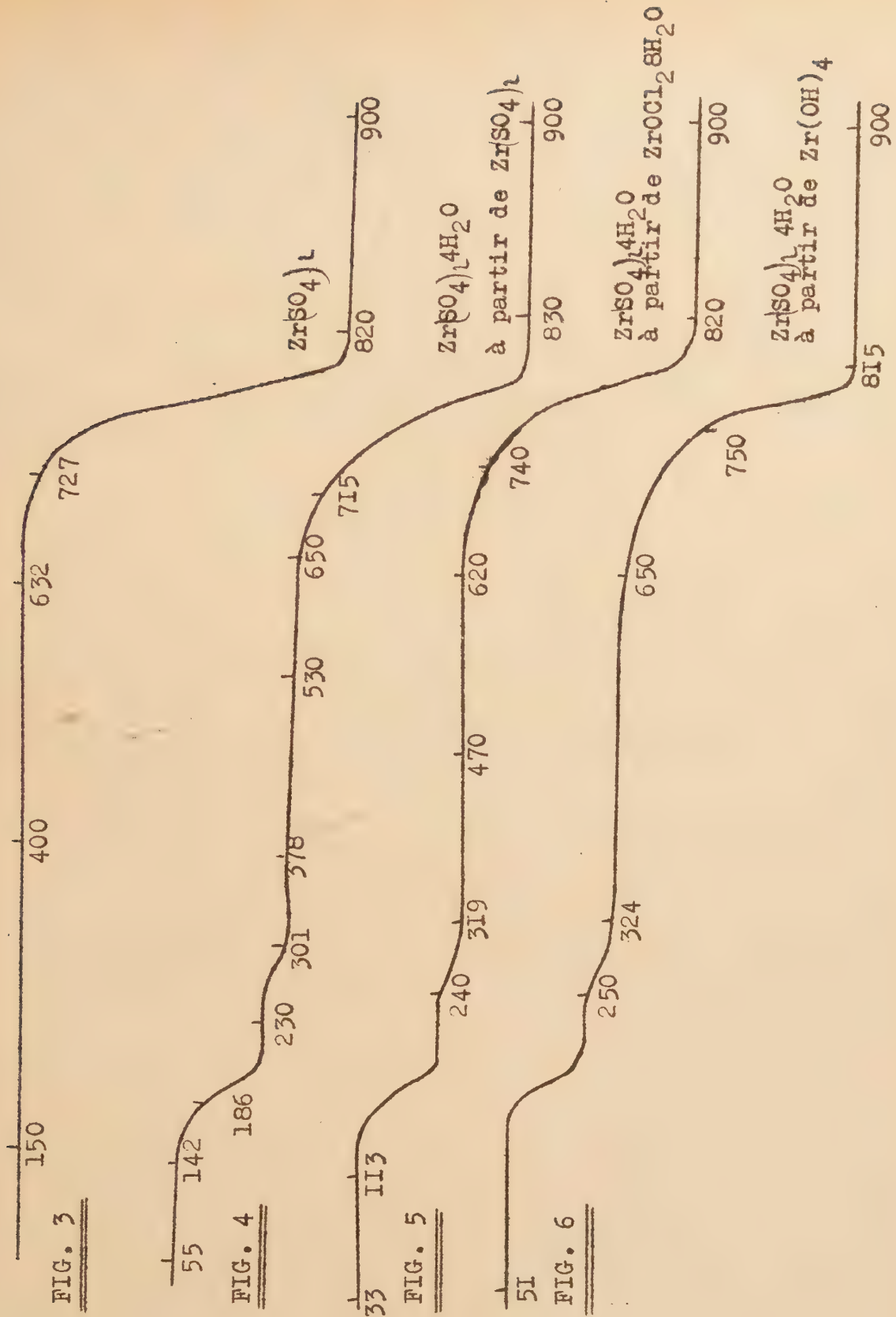
III - SULFATE DE ZIRCONIUM TETRAHYDRATE -

On trouve ce sel mentionné dans la littérature soit sous le nom de sulfate de zirconium tétrahydraté $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, soit sous le nom de sel acide de zirconyle (12-13) $ZrO(SO_4H)_2 \cdot 3H_2O$, soit encore sous le nom d'acide zirconiocy-sulfurique.



Il est préparé par addition d'acide sulfurique à une solution aqueuse de sulfate anhydre (9-10), ou par dissolution de zircone hydratée dans un excès d'acide sulfurique et évaporation au bain marie jusqu'à commencement de cristallisation (11-12-13). On peut également l'obtenir par action de H_2SO_4 concentré sur l'oxy-chlorure de zirconium $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Toutes ces méthodes reposent sur la formation de ce sel de



de préférence au sel anhydre lorsqu'il se trouve une certaine quantité d'eau dans le milieu réactionnel, d'une part, et d'autre part, sur la faible solubilité de ce sel dans l'acide sulfurique pour une certaine concentration. L'étude de la zone d'obtention de $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ en milieu sulfurique a été faite par HAUSER (2), FALINSKI (1) et BUSER (3) : la concentration en SO_3 de la solution mère doit être inférieure à 64 % SO_3 , l'optimum de concentration étant 50 % SO_3 .

Nous avons préparé le sulfate $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ selon les méthodes indiquées ci-dessus. Les échantillons obtenus ont été ensuite comparés à la thermobalance ce qui devait en outre nous permettre de vérifier si, comme l'indique CHAUVENET, il y a lieu de considérer l'apparition d'un monohydrate à 120° et la formation du sel anhydre à partir de 200°.

A - PREPARATION $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

1°/ A partir de $Zr(SO_4)_2$,

Selon les indications de M. FALINSKI (1) nous avons fait agir 60 cm³ d'acide sulfurique à 45 % SO_3 sur 15 gr. de sulfate de zirconium anhydre sous agitation mécanique au tourniquet. Après 6 jours de contact le produit obtenu était essoré sur filtre Iena N°2, lavé une fois à l'acide sulfurique à 45 % SO_3 , puis à l'alcool à 95° et séché à l'air. Certains essais ont été effectués en maintenant la température à 40° pendant les opérations.

L'analyse chimique nous a donné les résultats suivants :

	<u>ZrO₂</u> %	<u>SO₃</u> %
Préparations effectuées à température	34,7	45,0
ordinaire		
Préparations effectuées à 40°C.	34,5	44,8
	34,7	45,0
Calculé pour $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	34,64	45,07

2°/ A partir de l'hydroxyde de zirconium.

La zircone hydratée est préparée à partir de l'oxychlorure de zirconium. Pour avoir de l'hydroxyde pur WEDEKIND & WILKI (44) préconisent de verser la solution chaude d'oxychlorure dans la solution ammoniacale chaude. Nous avons opéré ainsi, mais nous avons remplacé les lavages par décantation par des lavages à l'eau chaude sur buchner, avec essorage, comme dans le cas des analyses (v. p. 5).

A la quantité d'hydroxyde préparé à partir de 10 gr. de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nous avons ajouté 30 cm³ d'acide sulfurique concentré. Par chauffage à 40° nous avons obtenu une précipitation. Le précipité a été essoré, lavé à l'acide sulfurique à 45 % SO_3 , puis à l'alcool à 95° et séché à l'air.

Les teneurs en ZrO_2 et SO_3 du sel obtenu étaient les suivantes

ZrO_2 : 3,50 % ; SO_3 : 44,8 %

3°/ A partir de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons légèrement modifié les quantités de réactifs indiquées par BUSER (3) de manière à n'avoir pas à concentrer le mélange obtenu jusqu'à une teneur de 59 % SO_4H_2 , méthode qui entraîne l'analyse du mélange. Sur 50 gr. d'oxychlorure nous faisons réagir 100 cm³ d'acide sulfurique à 50 % SO_3 en poids, nous laissons réagir à froid en agitant jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis nous chauffons sur bain marie pour achever de chasser l'acide chlorhydrique. Le produit obtenu était alors passé sur filtre en verre fritté, lavé à l'acide sulfurique à 50 % SO_3 , puis à l'alcool à 95° et séché à l'air. Différentes préparations nous ont donné les valeurs suivantes :

ZrO_2	SO_3
34.6 %	44.9 %
35.0	45.1
34.6	45.0

B - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

Nous avons successivement enregistré les courbes de décomposition thermique du sulfate de zirconium tétrahydraté préparé à partir de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (fig.4) de l'hydroxyde de zirconium (fig.6) et $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (fig. 5). Pour toutes ces courbes la température a été élevée régulièrement de 20°C à 900°C en 6 heures; toutes présentent le même aspect.

Sur les trois courbes on observe un premier palier jusque vers 135° environ. Cette température marque la limite de stabilité thermique du sulfate tétrahydraté. Puis on note une première décomposition jusqu'à 200° ; elle correspond à la perte de 3 molécules d'eau ($3\text{H}_2\text{O}$).

Le sulfate monohydraté est stable jusque vers 245° comme l'indique le second palier. De nouveau la courbe s'infléchit alors que s'élimine la dernière molécule d'eau. Un troisième palier à partir de 320° caractérise le domaine de stabilité du sel anhydre. La courbe prend alors le même aspect que la courbe du sulfate anhydre précédemment tracée : stabilité de ce corps jusqu'à 390° environ, décomposition lente, puis rapide entre 730° et 800° C s'achevant par

.....

un palier à 900° C. La perte de poids calculée d'après la courbe jointe au poids du résidu correspond exactement au poids de sel initial.

Nous voyons ainsi que les trois modes de préparation conduisent bien au même composé : le sulfate de zirconium tétrahydraté.

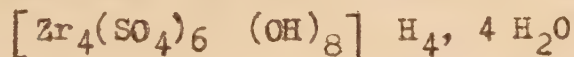
Le monohydrate mentionné par CHAUVENET(15) apparaît effectivement au cours de la déshydratation, mais non pas à 120° comme l'indique cet auteur, mais seulement à partir de 135°. A cette température la déshydratation s'effectue très lentement et puisque le monohydrate demeure stable jusque vers 245°, il est tout indiqué de préconiser un chauffage entre 180 et 200° pour l'obtenir rapidement. Nos courbes ne confirment pas les conclusions de CHAUVENET (15) en ce qui concerne l'obtention du sel anhydre. Ce n'est pas comme il le prétend, à partir de 200° qu'il se forme, mais de 245° au moins. Ceci confirme les travaux de BUSER (3) qui a déjà noté qu'après 7 heures de chauffage à 200° il reste encore une molécule d'eau et que celle-ci ne peut être éliminée qu'à une température supérieure à 240°. La façon la plus simple pour obtenir le sulfate anhydre, étant donné son domaine de stabilité, c'est de chauffer le sel hydraté à 300°C au moins, comme nous l'avons vérifié (v. p. 10).

Nous ferons également remarquer que cette étude de déshydratation des sulfates normaux hydratés semble incompatible avec l'existence du radical zirconyle dans leur formule. Si nous écrivions en effet le monohydrate sous la forme $ZrO(HSO_4)_2$ ou $H_2[ZrO(SO_4)_2]$ on ne voit pas bien quel pourrait être le mécanisme d'obtention du sulfate anhydre par perte d'une molécule d'eau à partir de ces composés.

IV - SULFATE 2 ZrO₂ 3 SO₃ 5 H₂O -

Ce sel a été décrit par HAUSER (2) comme prenant naissance par ébullition prolongée d'une solution concentrée de sulfate de zirconium anhydre.

HAUSER & HERZFELD (45) lui attribuent la formule développée



Ce sel perdrait très difficilement son eau, 4 molécules seules partiraient au-dessous de 240° et par chauffage à 300° il serait entièrement déshydraté et transformé en sel anhydre (2).

L'existence de ces sulfates 2 ZrO₂3SO₃ anhydre et pentahydraté a été contestée par CHAUVENET (12) mais depuis M. FALINSKI(1) a préparé à nouveau le sulfate pentahydraté et en a confirmé la formule par la méthode des restes.

Comme le sel pentahydraté, du fait de sa faible solubilité dans l'eau, peut être facilement isolé, il nous a été possible de le préparer et l'étude thermogravimétrique de sa décomposition nous a permis de confirmer les travaux de HAUSER.

A - PREPARATION DE $2 \text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Nous avons préparé ce sel suivant les indications de HAUSER (2) : 20 gr. de sulfate de zirconium anhydre et 20 cm³ d'eau sont portés à l'ébullition dans une fiole munie d'un réfrigérant ascendant. Les premiers cristaux apparaissent au bout d'un quart d'heure et nous maintenons une douce ébullition pendant une heure. Les cristaux sont ensuite essorés sur filtre Iena N° 3 et lavés avec un peu d'eau comme l'indique HAUSER. L'analyse chimique a donné les résultats suivants :

ZrO_2 : 42,8 % ; SO_3 : 41,7 % : -

B - COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

La courbe obtenue en portant ce sel de la température ordinaire à 900° en 6 heures est représentée par la fig. 7.

Nous notons un premier palier horizontal correspondant au pentahydrate jusqu'à 190°C environ, température à partir de laquelle l'eau commence à s'éliminer; vers 440° la courbe présente une portion presque horizontale correspondant au sel anhydre mais ce dernier peu stable à cette température, se décompose d'abord très lentement puis très rapidement à partir de 730° environ; à 850° il ne reste plus que de la zircone ZrO_2 .

Aux températures près, l'analyse thermogravimétrique est en accord avec les conclusions de HAUSER. Le pentahydrate est en effet d'une stabilité notable; il perd 5 molécules d'eau en se transformant en sel anhydre mais aux températures où ce dernier apparaît, sa stabilité est précaire et il perd SO_3 avec une vitesse croissante avec l'élévation de température.

V - SULFATE BASIQUE $7 \text{ZrO}_2 \cdot 5 \text{SO}_3 \cdot 29 \text{H}_2\text{O}$

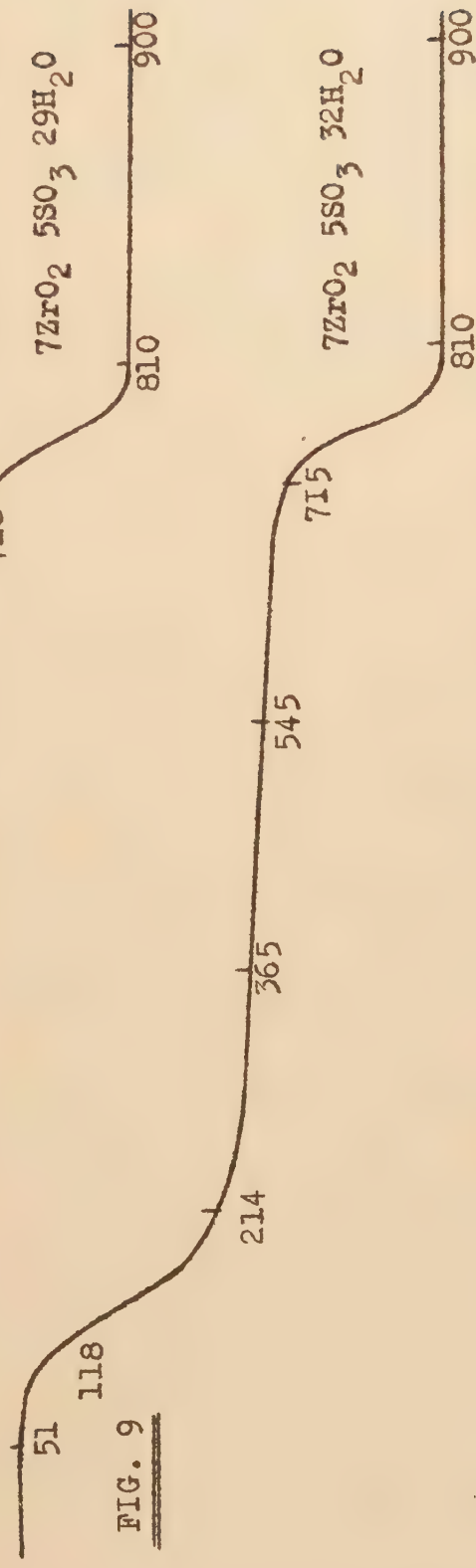
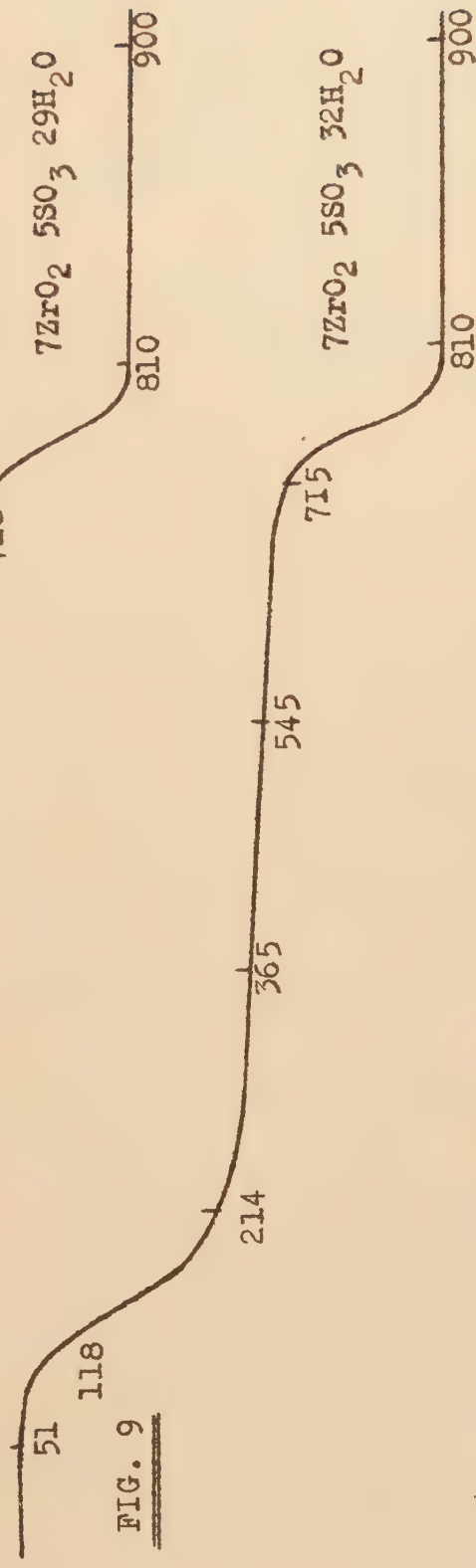
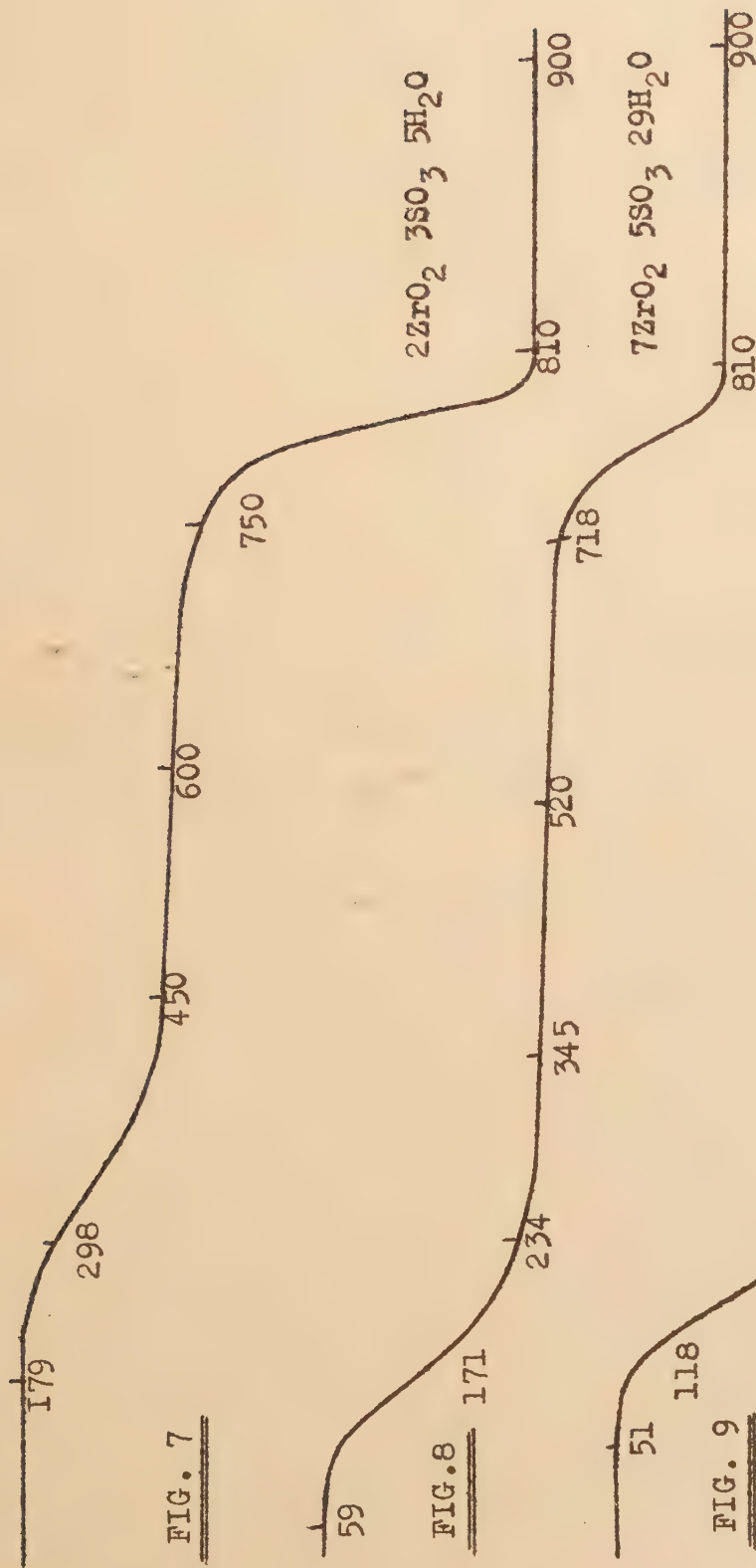
Jusqu'aux travaux de M. FALINSKI (1) confirmés depuis par BUSER (3) on attribuait à ce sel la formule $\text{ZrO}_{2,3} \cdot \text{SO}_{3,15} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

C'est HAUSER (6-17) qui le premier en fit mention. Ce sel prend naissance dans les solutions de sulfate de zirconium moyennement concentrées. Il cristallise en aiguilles prismatiques biréfringentes dans des solutions de sulfate anhydre contenant de 1 à 10 % de sel à 40°C et de 1 à 16 % à 25°C, la vitesse de cristallisation étant d'autant plus grande que la solution est moins concentrée.

Ces aiguilles sont très fragiles et il suffit de les toucher avec un agitateur pour les voir se réduire en poudre blanchâtre.

Nous avons tracé la courbe thermogravimétrique afin de voir si, comme l'indiquent HAUSER & HERFELD (16), on obtient un hydrate stable à 105-115° (pentahydrate pour le sel $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$) et le sel anhydre à 300°.

.....



A - PREPARATION DE 7 ZrO₂ 5 SO₃ 29 H₂O.

Les cristaux ont été obtenus dans une solution à 2,5 % de ZrO₂ (soit 5,7 % Zr (SO₄)₂) abandonnée à la température ordinaire pendant 4 mois. Ils se présentaient rassemblés en colonies analogues à des oursins. L'essorage des cristaux mouillés a été effectué sur filtre en verre fritté n° 3 par aspiration à la trompe à eau, ils ont été ensuite lavés à l'eau. Une première partie séchée à l'air pendant 2 jours et l'autre pendant 8 jours sur H₂SO₄ de densité d = 1,259 selon les indications de HAUSER (16) qui mentionne la légère hygroscopie du sel dans l'air humide.

L'analyse chimique a donné :

%	Séché à l'air	Séché sur SO ₄ H ₂	Théorie	
			29 H ₂ O	30 H ₂ O
ZrO ₂	47.9	48.3	48.33	47.85
SO ₃	22.3	22.35	22.42	22.19
H ₂ O	29.8	29.3	29.25	29.96

Nous avons d'autre part obtenu des cristaux de ce sel lors de la préparation de liqueurs basiques de sulfate de zirconium (v.p 5) lorsque nous basifiions par la zircone. Ces cristaux, essorés de la même manière, ont également été employés dans les essais thermogravimétriques.

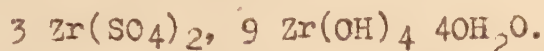
B - COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

Le sel chauffé régulièrement de la température ambiante à 900° en 5 heures nous a donné la courbe de la figure 8.

Plusieurs courbes ont été tracées avec des sels préparés suivant les modes indiqués; elles présentaient toutes la même allure.

D'après cette courbe, nous remarquons que le sel demeure stable jusque vers 60° puis il perd du poids d'abord assez rapidement jusque vers 200° et ensuite de plus en plus lentement entre 280° et 660°. La pente de la courbe s'accroît de nouveau entre 720° et 800° et l'on remarque pendant cette période un dégagement de vapeurs blanches sortant du four (SO₃ manifestement). La courbe se termine enfin par un palier horizontal (à partir de 840° environ) qui correspond au résidu de zircone ZrO₂. On constate d'abord, que la quantité de zircone retrouvée en fin d'opération ajoutée à la quantité de matière volatilisée au cours du chauffage (calculée d'après la courbe) sont égales à la quantité de sel mis en oeuvre; il n'y a donc pas eu d'oxydation.

D'autre part, pour interpréter l'allure de la courbe thermogravimétrique, il nous est apparu qu'on pouvait attribuer au sel initial la formule d'un sel basique :



En effet, le départ des 40 molécules d'eau de cristallisation correspond sensiblement à la perte de poids observée entre 60° et 200°. Un peu avant cette dernière température l'hydroxyde de zirconium du sel basique se déshydrate à son tour lentement, en perdant 18 molécules d'eau, ce qui conduit à $5 \text{ Zr}(\text{SO}_4)_2, 9 \text{ ZrO}_2$, cette composition étant atteinte, d'après les ordonnées de la courbe vers 660°. Ensuite, le sulfate de zirconium se décompose à son tour en libérant SO_3 entre 720° et 800° exactement comme nous l'avions déjà observé en étudiant le sulfate anhydre.

Nous remarquerons que ces conclusions ne confirment pas précisément celles de HAUSER & HERFELD et qu'il n'existe aucun hydrate stable dans la région 106-115°.

VI - SULFATE BASIQUE $7 \text{ ZrO}_2, 5 \text{ SO}_3, 32 \text{ H}_2\text{O}$.

Au cours de l'étude de la basification des liqueurs de sulfate de zirconium pour le tannage (v. 2ème partie, p. 51) nous avons observé dans les liqueurs basifiées à la soude, ou au carbonate de sodium, la formation de cristaux rhomboédriques hexagonaux. Ces cristaux se différencient nettement de ceux du sel $7 \text{ ZrO}_2, 5 \text{ SO}_3, 29 \text{ H}_2\text{O}$ (aiguilles prismatiques monocliniques) que l'on obtient dans les liqueurs de sulfate de zirconium pur de même concentration (voir cliché p.52bis).

Des solutions basifiées à l'aide de zircone hydratée ou à l'aide de carbonate de baryum (le sulfate de baryum formé étant éliminé par filtration) ont laissé apparaître des aiguilles prismatiques au bout de quelques jours et non des cristaux hexagonaux. La forme des cristaux ne semblait donc pas être conditionnée par la basicité des liqueurs. Le fait de n'observer la formation de tels cristaux hexagonaux que dans les solutions basifiées par la soude ou le carbonate de sodium, nous a amené à penser que la forme cristalline était modifiée par la présence de sulfate de sodium dans les liqueurs. Une faible quantité de sulfate de sodium serait nécessaire pour l'obtention de ces cristaux, cependant que de plus fortes quantités en retardent la formation, celle-ci est en effet de plus en plus lente avec une plus forte basification et par suite en présence d'une plus grande quantité de sulfate de sodium formé (v.p. 51).

Pour le vérifier nous avons préparé des solutions de sulfate de zirconium auxquelles nous avons ajouté des quantités croissantes de sulfate de sodium (en solution). La teneur en ZrO_2 était de 2.5 % pour tous les essais et les quantités de sulfate de sodium respectivement de 2, 4, 6, 8 et 10 % de Na_2SO_4 . Nous avons observé la formation de cristaux rhomboédriques hexagonaux pour l'essai à 2 % au bout de 6 jours et pour l'essai à 4 % au bout d'un mois; les

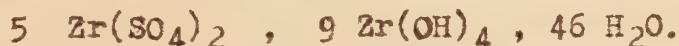
autres essais après six mois n'ont rien laissé déposer. Ces cristaux après essorage sur filtre en verre poreux, du fait de leur faible solubilité dans l'eau, ont pu être lavés avec un peu d'eau, ils ont été ensuite séchés à l'air.

Ils ont donné à l'analyse : ZrO_2 : 46,8 % ; SO_3 : 21,7 %.

ce qui nous a fait attribuer au sel la formule : $7 \text{ZrO}_2, 5 \text{SO}_3, 32 \text{H}_2\text{O}$. Ce sel ne se différencierait du sel obtenu dans les liqueurs de sulfate de zirconium pur de même concentration en ZrO_2 que par un nombre de molécules d'eau plus élevé.

B COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

La courbe obtenue (fig. 9) dans les mêmes conditions de chauffage que pour le sel $7 \text{ZrO}_2, 5 \text{SO}_3, 29 \text{H}_2\text{O}$, ne se différencie de celle de la figure 8 que par une perte de poids plus grande entre 60°C et 200°C en raison des 3 molécules d'eau supplémentaires. Il est donc logique d'écrire le sel basique initial sous la forme :



Comme pour le sel moins hydraté la position du palier incliné se terminant vers 660° , correspond encore à $5 \text{Zr}(\text{SO}_4)_2, 9 \text{ZrO}_2$.

Des courbes ont été tracées avec les sels obtenus au cours des essais de basification et ont donné les mêmes résultats compte tenu du sulfate de sodium qui souillait les cristaux et qui a été retrouvé dans le creuset en fin d'opération.

VII - SEL BASIQUE $2 \text{ZrO}_2, \text{SO}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$.

L'existence et l'obtention de ce sel au cours de la neutralisation des solutions de sulfate de zirconium ont été mentionnées par de nombreux auteurs (v. p. 4). M. FALINSKI (I), en étudiant l'action de l'eau sur les sulfates neutres, a noté dans le cas des grandes dilutions, le dépôt de solides amorphes dont le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ est constant et égal à 2 pour les solutions comprises entre 0,1 et 0,3 0/00 de sulfate de zirconium anhydre.

Le produit essoré et séché à l'air ordinaire correspondrait très sensiblement à la formule $2 \text{ZrO}_2, \text{SO}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$.

A - PREPARATION

Suivant les indications de M. FALINSKI nous avons dissout 15 gr. de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ dans 5,5 litres d'eau distillée. Il y a eu hydrolyse immédiate et au bout de deux jours de décantation nous avons

essoré le produit obtenu en le passant sur un filtre Iena n° 3, nous l'avons ensuite abandonné à l'air.

L'analyse chimique nous a donné :

$$\text{ZrO}_2 = 54,0 \%$$

$$\text{SO}_3 = 17,5 \%$$

alors que la théorie indiquerait pour 2ZrO_2 , SO_3 , $7 \text{H}_2\text{O}$:

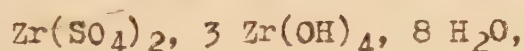
$$\text{ZrO}_2 : 54,5 \% ; \text{SO}_3 : 17,7 \% ; \text{H}_2\text{O} : 27,8 \%$$

B - COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

Ce sel chauffé régulièrement de la température ambiante jusqu'à 900° a permis d'enregistrer la courbe de la figure 10.

Nous notons un palier jusque vers 50° . La courbe s'infléchit ensuite assez rapidement et à partir de 200° environ un palier incliné s'amorce et se poursuit jusque vers 660° . Au delà, la perte de poids s'accélère et l'échantillon perd des vapeurs de SO_3 jusque vers 800° , température à laquelle la décomposition est achevée.

Il paraît encore vraisemblable, d'après ces résultats, d'admettre que le sel engagé est un sulfate basique hydraté de formule :

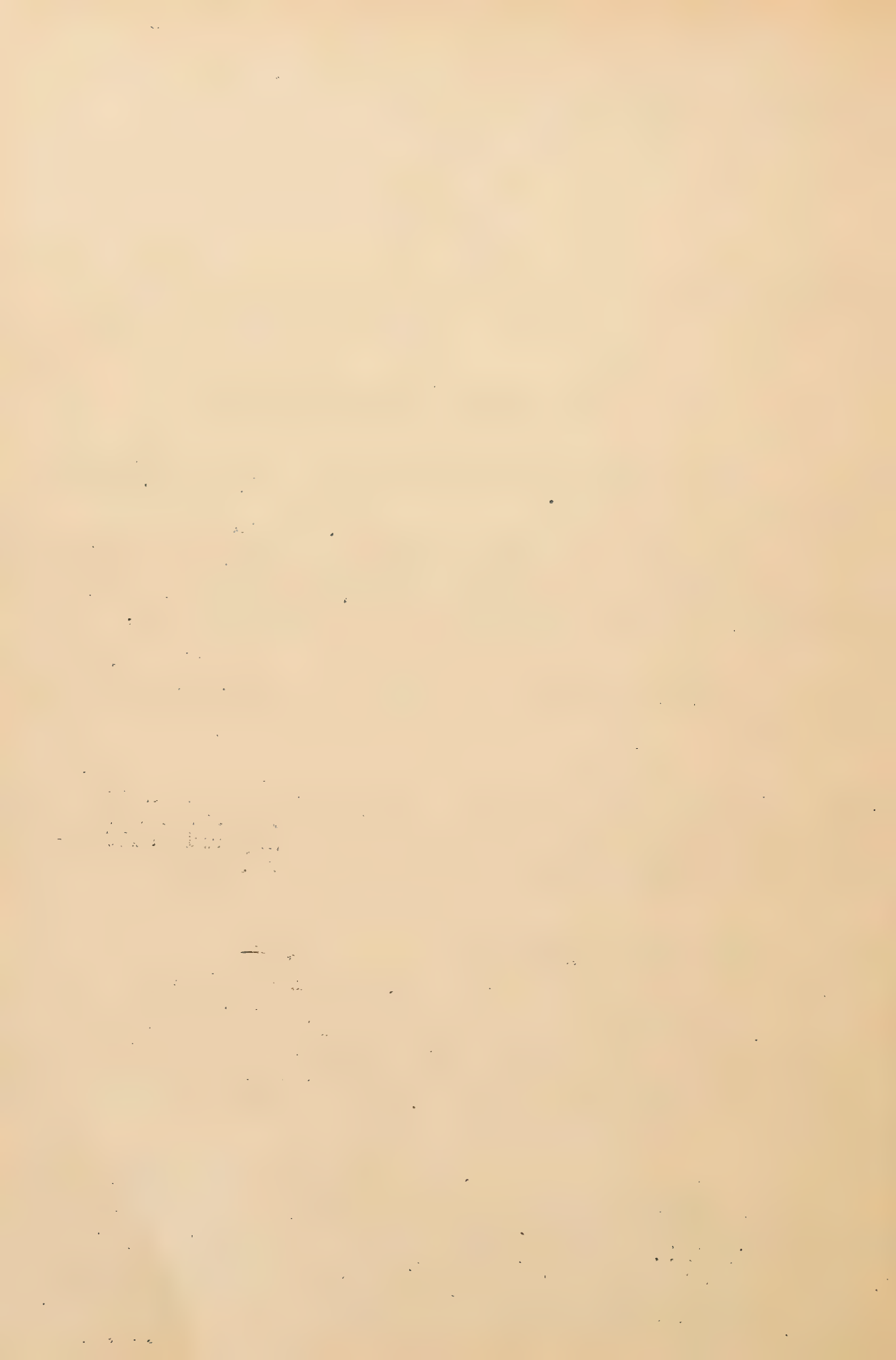


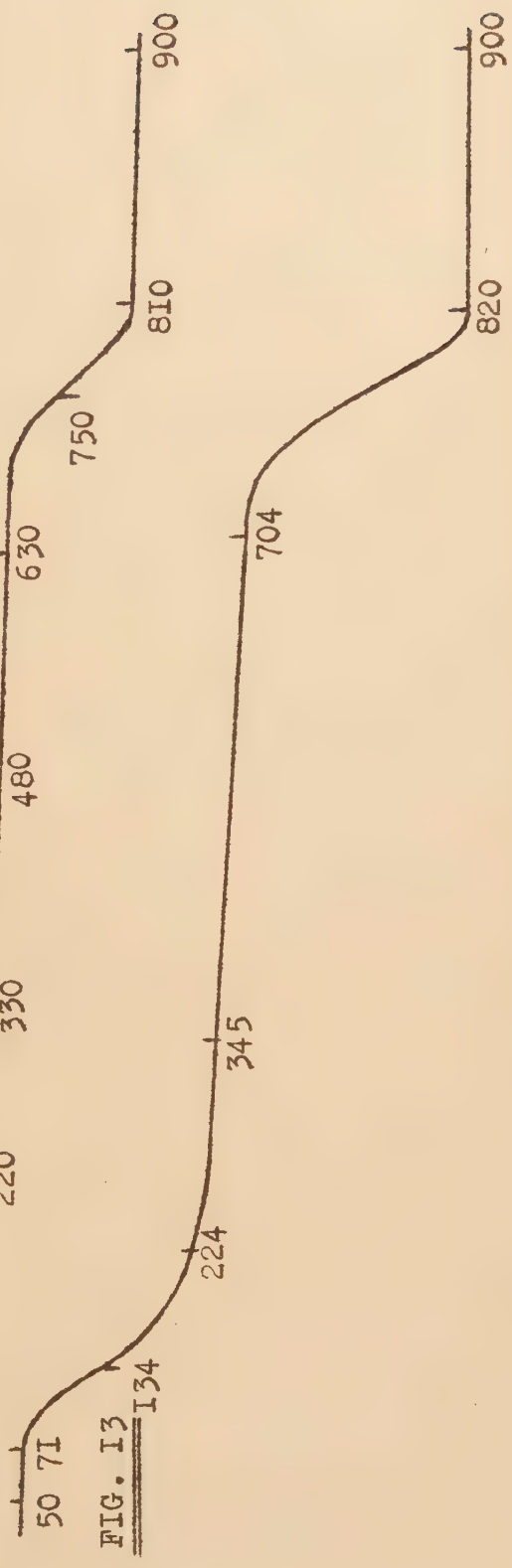
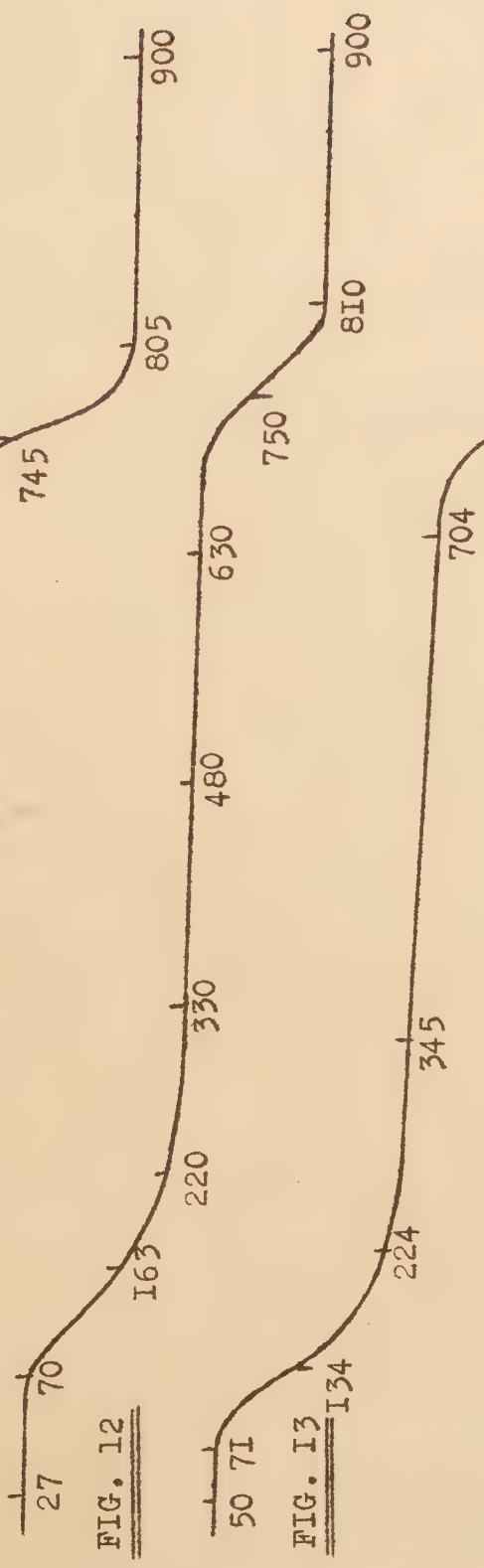
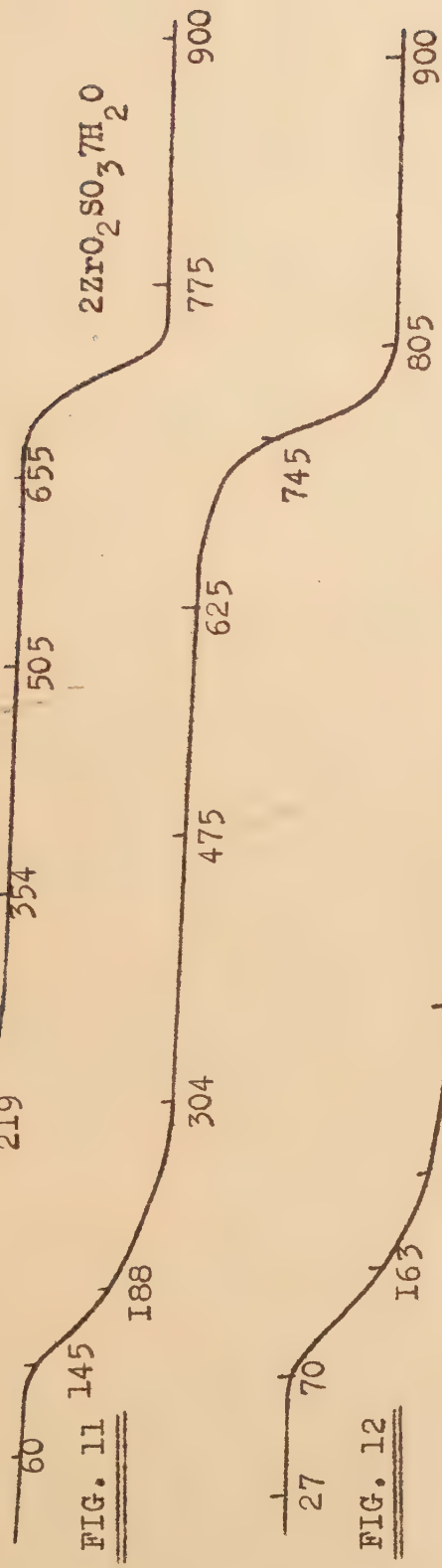
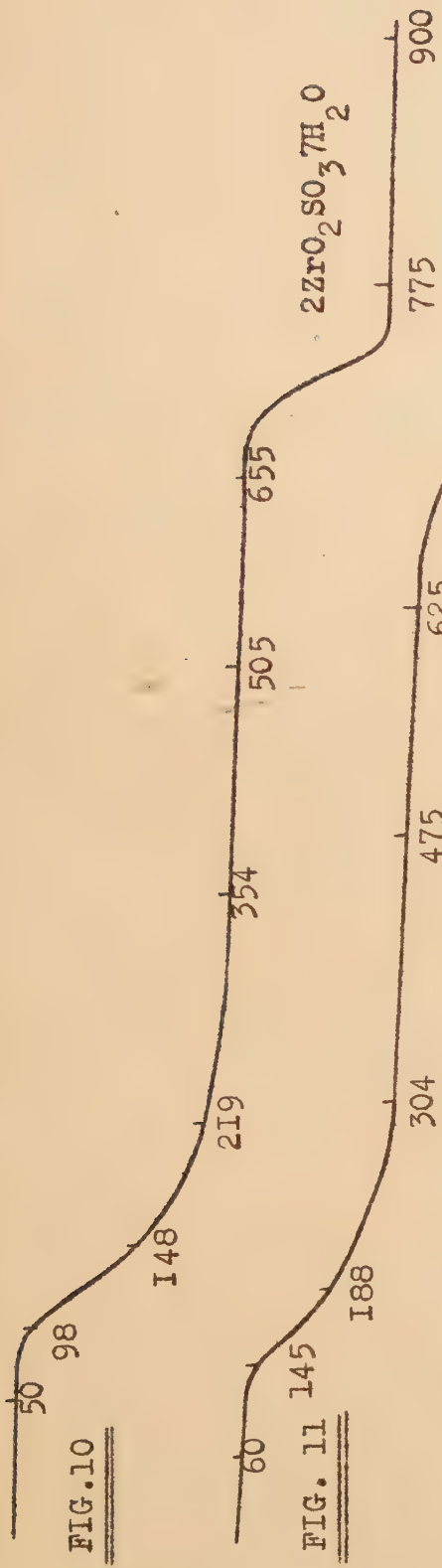
stable jusque vers 50° . Il commence ensuite par perdre ses 8 molécules d'eau de cristallisation, puis l'hydroxyde de zirconium se déshydrate à son tour dès 160° environ et à 660° nous obtenons le sel anhydre $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2, 3 \text{ZrO}_2$ qui perd ensuite son anhydride sulfurique dans les mêmes conditions que le sulfate anhydre.

VIII - SULFATE DE "ZIRCONYLE".

Son existence a été controversée. BERZELIUS (4) le mentionne comme une masse gommeuse obtenue par évaporation d'une solution de sulfate de zirconium saturée à chaud par de l'oxyde de zirconium hydraté. RUER (19) et HAUSER (2) pensaient qu'il s'agissait d'une suspension colloïdale, en effet, on peut incorporer à une solution de sulfate de zirconium assez concentrée, plus de 50 % de sa teneur en ZrO_2 .

Nous avons vu depuis que M. FALINSKI (1) par dialyse a pu arriver à l'obtention de produits de plus en plus basiques se présentant sous forme de verres et dont on pouvait faire varier la composition à l'infini. BUSER (3) a lui aussi indiqué une zone d'arrêt dans le diagramme ZrO_2 , SO_3 , H_2O , dans laquelle se situent les verres déjà indiqués par M. FALINSKI et c'est précisément dans cette zone que l'on devrait noter l'existence du sulfate de zirconyle.





Cependant CHAUVENET (12,15) a indiqué trois méthodes selon lesquelles on peut obtenir le sel $ZrO, SO_4, 4H_2O$:

1°/- évaporation d'une dissolution de zircone dans une solution de sulfete acide de zirconyle, pris en proportions équimoléculaires;

2°/- addition d'une solution de potasse à une liqueur de sulfate acide de zirconyle $Zr(SO_4)_2, 4 H_2O$ lorsqu'on emploie 2 molécules de potasse pour une de sulfate acide de zirconyle, $ZrO, SO_4, 4H_2O$ étant peu soluble dans une solution de sulfate de potassium;

3°/- cristallisation lente (quelques jours) des solutions de concentrations quelconque de sulfate acide de zirconyle et de sulfate d'ammonium.

Nous avons essayé de reproduire ces différents produits indiqués par CHAUVENET, mais il ne donne malheureusement pas d'autres indications sur leur mode d'obtention. Nous pensons cependant que cet auteur les a isolés puisqu'il mentionne que le sel $ZrO, SO_4, 4H_2O$ perd 2 H_2O dans l'air sec et ne devient anhydre que vers 150° .

A - PREPARATION

La première préparation est très facile à reproduire; nous avons effectué deux essais. La zircone avait été préalablement obtenue à partir de l'oxychlorure de zirconium selon la méthode de WEDEKING (44) (v. p. 12).

Le premier essai, après dissolution de la zircone hydratée, a été évaporé au bain marie, le deuxième essai a été abandonné à l'air.

Tous deux conduisent à des produits vitreux se dissolvant très facilement dans l'eau.

L'analyse chimique a donné :

	ZrO_2	SO_3	$\frac{ZrO_2}{SO_3}$
1er essai	44.3	27.9	1.03
2ème essai	43.2	27.1	1.03
$ZrO_2, SO_3, 4 H_2O$	46.0	29.95	1.0

Nous voyons que les produits obtenus, s'ils ont forcément un rapport $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ très voisin de 1, ne correspondent pas à la formule $ZrO_2, SO_3, 4 H_2O$.

.....

II - Par addition d'une solution de potasse à une solution de sulfate de zirconium tétrahydraté nous obtenions, dès la première goutte de potasse ajoutée, un précipité floconneux ne se redissolvant pas et dont le volume augmentait avec l'addition de potasse. Mais il ne nous a pas été possible de séparer le produit obtenu à l'état de sel pur. En effet, le produit très volumineux renferme une forte proportion d'eau mère; il ne peut être lavé à l'eau puisque le sulfate de zirconyle serait soluble dans l'eau et est d'autre part très hydrolysable. On ne peut également le laver à l'alcool celui-ci précipitant le sulfate de potassium de l'eau mère.

III - Nous avons effectué plusieurs essais de cristallisation dans des liqueurs de diverses concentrations en $Zr(SO_4)_2$ et sulfate d'ammonium.

Solution à 2 % de $Zr(SO_4)_2$ et 5 % de $(NH_4)_2 SO_4$

- 2 % - 2 % -

Dans tous les cas nous avons obtenu des cristaux.

Ceux-ci, examinés au microscope au sein de leur eau mère, présentaient une forme rhomboédrique hexagonale, l'angle du sommet de la pyramide terminale serait légèrement plus aigu que celui des cristaux obtenus par addition de sulfate de sodium à des solutions de sulfate de zirconium. Ces cristaux étaient très peu solubles dans l'eau ce qui semblait bien indiquer que l'on avait affaire à un corps défini bien différent des verres solubles obtenus dans la première préparation.

B - COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

Nous avons passé à la thermobalance, à titre de curiosité, les verres obtenus dans la première préparation. La figure 13 montre qu'ils sont stables jusque vers 70°, puis se décomposent alors assez rapidement jusque vers 200° température à laquelle commence un palier incliné se poursuivant jusque vers 700°. Ensuite une décomposition apparaît et elle est, comme pour les autres sels, achevée vers 830°.

La perte de poids calculée d'après la courbe jointe au poids du résidu correspond exactement au poids de sel initial, il n'y a donc pas eu d'oxydation.

Ceci ajouté à la grande ressemblance que présente cette courbe avec celles des autres sels basiques de zirconium incite à attribuer au produit initial la formule



En effet, sur la courbe l'inclinaison du palier 200-700 représente approximativement la perte d'eau correspondant à

l'hydroxyde de zirconium du sel basique et la portion de courbe 700-830° la perte de SO_3 de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{ZrO}_2$.

La valeur de n pour le produit examiné serait de 4,85. Nous pensons pouvoir conclure que les verres obtenus par évaporation d'une dissolution de zircone dans une solution de zirconium ne peuvent avoir pour formule $\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4$ et qu'il serait plus logique de les envisager comme des sels basiques, non cristallisables, dont nous avons donné plus haut une formule traduisant le rapport stoechiométrique de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ à $\text{Zr}(\text{OH})_4$ mais qui ne saurait exprimer la structure intime du verre. Pour préciser cette dernière, une étude aux rayons X serait nécessaire.

IX - PRODUITS OBTENUS PAR ACTION DE L'ALCOOL SUR LES SOLUTIONS

CONCENTREES DE SULFATE DE ZIRCONIUM ANHYDRE OU TETRAHYDRATE.

L'addition d'alcool à 95° à une solution concentrée de sulfate de zirconium anhydre ou tétrahydrate provoque la formation d'un précipité floconneux qui se redissout tant que la concentration en alcool n'est pas suffisante. Pour des essais effectués sur des solutions à 50 % de sulfate de zirconium anhydre, il faut un volume double d'alcool pour obtenir une précipitation stable, une quantité plus grande d'alcool augmente alors le pourcentage de produit précipité; la précipitation semble totale après une addition de 4 fois le volume d'alcool et l'on obtient alors un lait décantant très mal.

La filtration sur un filtre en verre poreux avec aspiration à la trompe à eau, donne un magma pâteux très difficile à essorer et qui laisse, après séchage, un verre transparent renfermant encore une forte proportion d'eau mère.

On observe également la même précipitation lorsqu'on verse un mélange d'eau et d'alcool sur le sel sec, les quantités d'eau, d'alcool et de sulfate de zirconium correspondant aux mêmes proportions que pour les essais effectués sur les solutions de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$.

Ce phénomène de précipitation par l'alcool a été observé pour la première fois par BERZELIUS (4); il a noté l'hydrolyse du corps obtenu auquel il ne pensait pas pouvoir donner une formule définie. ENDERMANN (24), au contraire, croyait à un sel défini auquel il attribuait la formule $7 \text{ZrO}_2, 6 \text{SO}_3$. CHAUVENET (15) depuis a mentionné la formation d'un sel $\text{ZrO}_2(\text{SO}_4 \cdot \text{ZrO})_5, 12 \text{H}_2\text{O}$ par addition d'alcool à une solution concentrée de sulfate de zirconium tétrahydraté. L'étude la plus importante de cette précipitation a été faite par HAUSER (46), il a essayé de montrer que la composition du précipité obtenu n'est pas constante et que le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ (dans le produit) varie avec la concentration de la solution et la température. Pour ces différents essais le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ varie de 1,227 à 1,108, mais comme il a fait varier simultanément la température et la concentration, il n'est guère possible de tirer des conclusions de la variation de ce rapport.

Nous avons repris cette étude en la limitant à la zone des solutions concentrées et en opérant à température ordinaire.

Nous avons effectué les différents essais suivants :

1°	-	5 gr. $Zr(SO_4)_2$	dissout dans 10 cm ³ d'eau auquel on ajoute 40 cm ³ d'alcool à 95°
2°	-	-	- 10 - - - - -
3°	-	-	- 10 - - - - -
4°	-	-	- 7,5 - - - - -
5°	-	-	- 5 - - - - -
6°	-	5 gr. $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	- 10 - - - - -
7°	-	-	- 10 - - - - -

Le produit obtenu étant très difficile à séparer et à essorer nous avons opéré par centrifugation. Une première centrifugation de 20 minutes a servi à le séparer du milieu réactionnel. Nous avons ensuite effectué 3 lavages avec 40 cm³ d'alcool à 95°; chaque lavage était suivi d'une centrifugation pour décanter le produit. Celui-ci a alors été abandonné à l'air.

L'analyse chimique de ces différents essais conduit aux résultats du tableau ci-dessous.

Essais	ZrO_2 %	SO_3 %	$\frac{ZrO_2}{SO_3}$ moléculaire
1	45.1	26.4	1.11
2	45.1	26.4	1.11
3	45.3	26.3	1.12
4	46.5	27.4	1.105
5	45.5	26.6	1.11
6	45.2	26.4	1.11
7	45.0	26.2	1.11

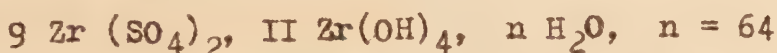
Le rapport $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ demeure bien constant quelles que

soient les conditions d'obtention du précipité (soit à partir de solutions contenant 50 %, 66,5 % ou 100 % de $Zr(SO_4)_2$, soit à partir des solutions de sulfate anhydre ou tétrahydrate). Ce rapport I, II est le même que celui trouvé par HAUSER pour l'essai effectué à température ordinaire à partir de solution à 60 % de $(SO_4)_2Na_2$ il correspondrait à la formule $10 ZrO_2, 9 SO_3, n H_2O$. HAUSER attribue à n la valeur 33. Dans nos essais nous aurions obtenu le sel $10 ZrO_2, 9SO_3, 43 H_2O$, mais il reste très vraisemblablement dans le précipité de l'alcool que l'on compte pour de l'eau. Les variations de la quantité d'eau fixée sur le sel peuvent très bien dépendre des conditions de séchage.

De toutes façons, il était intéressant de soumettre ce produit à l'analyse thermogravimétrique pour savoir s'il se comporterait comme les autres sels basiques et si on pouvait lui attribuer une formule définie.

B - COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

Comme pour les autres sulfates précédemment étudiés, nous avons porté ce sel de 23° à 900° en 6 heures. La courbe obtenue (fig. II) présente les mêmes caractères que les courbes antérieures. Un premier palier jusqu'à 60° suivi d'une pente assez rapide jusque vers 200° environ, se poursuivant par un palier incliné pour s'achever après une pente très rapide par un nouveau palier à 830° environ. Comme pour les autres sels basiques il nous paraît logique d'écrire celui-ci sous la forme



en effet, nous pouvons noter que le départ des 64 molécules d'eau de cristallisation correspond sensiblement à la perte de poids entre 60° et 200°. Un peu avant cette température l'hydroxyde de zirconium du sel basique doit commencer à se déshydrater et ses 22 molécules d'eau s'éliminent suivant le palier incliné de 200 à 660°; le sel $9 \text{ Zr}(\text{SO}_4)_2, \text{ II } \text{ZrO}_2$ se décompose alors à son tour rapidement par perte de SO_3 en laissant comme résidu l'oxyde de zirconium à partir de 830°.

Le nombre de molécules d'eau de cristallisation ne peut être indiqué avec précision comme nous l'avions mentionné plus haut.

II - Si l'existence d'un sel de formule $10 \text{ ZrO}_2, 9 \text{ SO}_3, n \text{ H}_2\text{O}$ reste très controversée, BERZELIUS (4) et HAUSER (46) sont d'accord pour admettre l'obtention d'un sel de formule $3 \text{ ZrO}_2, 2 \text{ SO}_3, n \text{ H}_2\text{O}$ par hydrolyse du sel précédent. BERZELIUS trouve en effet comme rapport moléculaire pour le produit obtenu

$$\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3} = 1,49, \text{ et HAUSER : } 1,51 \text{ et } 1,54.$$

HAUSER attribue au sel la formule $3 \text{ ZrO}_2, 2 \text{ SO}_3, 8,5 \text{ H}_2\text{O}$.

Nous avons essayé d'obtenir ce corps en suivant le mode opératoire de HAUSER (46) : 10 gr. du corps obtenu précédemment (de rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3} = 1,11$) sont dissous dans 30 cm³ d'eau tiède. On dilue ensuite avec 20 fois le volume d'eau, on filtre, lave jusqu'à disparition de réaction acide et l'on sèche à l'air le produit obtenu.

.....

Voici réunies les valeurs trouvées par HAUSER et par nous :

	HAUSER		Nos ESSAIS	
	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai
ZrO ₂ _____	54.8	55	50.4	50.6
SO ₃ _____	23.2	23.05	20.6	21.3
H ₂ O (différence) _____	22	21.95	29.0	28.1
<u>ZrO₂</u>	1.51	1.54	1.58	1.545
<u>SO₃</u>				

D'après ces résultats il semble que la composition du produit ne soit pas rigoureusement constante, le rapport moléculaire $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ variant légèrement ainsi que la teneur en eau.

Nous avons alors essayé de vérifier à la thermobalance la quantité d'eau indiquée par HAUSER pour ce sel.

COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

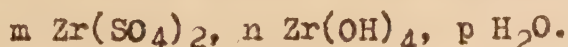
La figure 12 représente la courbe obtenue lorsque l'on chauffe régulièrement le produit d'hydrolyse, de la température ambiante à 900° en 6 heures. Cette courbe ne se différencie en rien de celle obtenue pour le premier produit de rapport.

$$\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3} = 1,11$$

On ne note aucun palier correspondant au sel $3 \text{ ZrO}_2, 2 \text{ SO}_3;$
 $8\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}.$

Il semble que nous obtenions un produit pour lequel le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ est voisin de 1,55 mais de décomposition non définie.

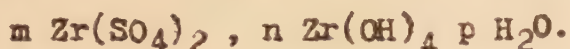
Comme pour tous les autres sels basiques, si nous admettons la composition



Les pertes d'eau de cristallisation, de l'eau de l'hydroxyde de zirconium du sel basique et de SO₃ du sulfate de zirconium figurant dans la formule peuvent s'interpréter de la même manière que précédemment.

CONCLUSIONS -

L'examen de toutes les courbes obtenues pour ces divers sels basiques et leur parallélisme nous amène à envisager l'écriture des sels basiques sous la forme générale



Leur décomposition s'effectuera en trois stades. Il y aurait d'abord élimination des p molécules d'eau de cristallisation correspondant à la première inflexion de la courbe, puis un peu avant que cesse cette déshydratation il y aurait perte d'eau de l'hydroxyde de zirconium marquée par la présence du palier incliné, aboutissant à l'obtention de $m \text{ Zr}(\text{SO}_4)_2, n \text{ ZrO}_2$, celui-ci perdant de l'anhydride sulfurique et laissant comme résidu l'oxyde de zirconium.

CHAPITRE III

ETUDE DES SOLUTIONS DE SULFATE DE ZIRCONIUM A 2,5 % ZrO_2 PREPAREES A FROID ET PORTEES A L'EBULLITION

Tous les travaux effectués sur l'hydrolyse des solutions de sulfate de zirconium mentionnent une différence de comportement dans leur évolution avec le temps, suivant leur concentration et la température à laquelle elles ont été portées au préalable.

Il nous a paru intéressant de voir si de telles modifications pouvaient avoir des répercussions sur le pouvoir tannant des solutions de sulfate de zirconium. Nous avons limité notre étude à celle des solutions moyennement concentrées et plus particulièrement à la teneur de 2,5 % de ZrO_2 correspondant à la concentration d'un bain de tannage normal.

Nous avons comparé une solution préparée à froid à la même solution maintenue préalablement deux heures à l'ébullition (réfrigérant à reflux).

Dans chaque cas nous avons tracé la courbe de neutralisation suivie au potentiomètre puis la courbe de neutralisation déduite de mesures thermiques.

Nous avons en outre fait passer ces solutions sur une résine échangeur de cations.

Parallèlement à cette étude des solutions nous avons effectué des essais de tannage .

I - ETUDE DE LA COURBE POTENTIOMETRIQUE DE NEUTRALISATION -

Une étude potentiométrique de la précipitation des hydroxydes de chrome aluminium, zirconium, a déjà été faite par BRITTON(20) Pour le zirconium il a utilisé des solutions chlorhydriques de chlorure de zirconyle et des solutions de sulfate $Zr(SO_4)_2$.

$\frac{N}{10}$ La neutralisation était effectuée en utilisant de la soude, la f.e.m. mesurée à l'aide d'une électrode d'hydrogène.

CHAUVENET (12) a aussi titré de telles solutions par la méthode conductométrique, mais ces deux études n'ont été faites que sur des solutions préparées à froid et sont en contradiction, en particulier, au sujet de l'existence du sulfate de zirconyle. Nous avons donc repris cette étude pour nos deux solutions.

Pour ne pas employer des solutions trop concentrées de soude produisant de trop grandes variations de f.e.m. afin de pouvoir brasser convenablement la solution, nous avons opéré sur des solutions diluées.

.....

Les courbes les plus satisfaisantes ont été obtenues pour des solutions de 10 cm³ de liqueur initiale (à 2,5 % de ZrO₂) diluée à 150 cm³ et titrées par la soude $\frac{N}{5}$ c'est très sensiblement la même concentration que celle adoptée par BRITTON (0,166 % ZrO₂ au lieu de 0,160 % ZrO₂).

La mesure de la f.e.m. a été faite à l'aide d'une électrode de verre et d'un appareil potentiomètre M.E.C.I. La solution était placée dans un petit cristalliseur dans lequel plongeaient l'électrode et un agitateur actionné électriquement tandis que la soude était ajoutée très lentement à l'aide d'une burette. Après chaque addition de 0,5 cm³ de soude, on attendait que le potentiomètre se soit stabilisé, car il y a d'abord formation d'un précipité mais qui se redissout jusqu'à ce qu'on ait ajouté 65 % de la quantité de soude totale (voir basification des liqueurs de tannage p. 51).

En présence de la phase solide la stabilisation du potentiomètre a été lente à obtenir, en particulier pour les dernières mesures (courbes, fig. 14).

Les courbes que nous avons obtenues pour la solution préparée à froid et pour la solution portée à l'ébullition sont d'ailleurs très voisines et peu différentes de celle obtenue par BRITTON. Comme lui nous ne remarquons aucune inflexion correspondant à la formation de sulfate de zirconyle mais nous notons aussi que la première inflexion nette a lieu après l'addition de 3 molécules de soude pour une de sulfate de zirconium. La précipitation à ce moment est totale mais le composé obtenu $2 \text{ZrO}_2\text{SO}_3$ se décompose insensiblement par addition de soude comme le prouve l'allure inclinée de la courbe.

On observe une deuxième inflexion pour une addition de 90% de la quantité de soude nécessaire à la neutralisation totale; ceci correspondrait à un composé $5 \text{ZrO}_2\text{SO}_3$ mais qui se décompose lui aussi par addition de soude.

Le virage à la phénolphthaléine (PH 8,3) s'est effectué avant que la quantité théorique de soude ait été additionnée BRITTON (20), et BUSER (3) lors du titrage d'un mélange HF - H₂SO₄-Zr(SO₄)₂, ont également observé le même fait dû à la lente décomposition des sulfates basiques formés et surtout au fait que le précipité retient toujours une certaine quantité d'acide sulfurique.

Les courbes potentiométriques de neutralisation des 2 solutions ne permettent donc pas de différencier la solution préparée à froid de celle qui a été portée à l'ébullition. Elles confirment les observations de CHAUVENET et de BRITTON relatives à la formation du sel $2\text{ZrO}_2, \text{SO}_3$. Pas plus que BRITTON, nous n'avons observé d'inflexion de la courbe correspondant à un sulfate de zirconyle. ~.

Cet auteur pensait que la solution initiale de sulfate de zirconium contenait le sulfate basique $2 \text{ZrO}_2, \text{SO}_3$ et de l'acide sulfurique libre dans le rapport $2(2\text{ZrO}_2, \text{SO}_3), \text{H}_2\text{SO}_4$. En traçant la courbe de neutralisation d'une quantité d'acide sulfurique équivalente aux $\frac{3}{4}$ de l'acide contenu dans une solution de sulfate,

f.e.m.
en
mv

Fig. 14

COURBE POTENTIOMETRIQUE

-200

-300

-400

-500

-600

10^{cc} sol. $(\text{SO})^4_2$ Zr à 2,5 % ZrO_2 DILUES à 150^{cc}

TITRES par $\text{NaOH} \frac{N}{5} \times 0,99$

I Solution préparée à froid (neutralisation 41^{cc} $\text{NaOH} \frac{N}{5} \times 0,99$)

II - portée à l'ébullition (neutralisation 40^{cc} , $5 \text{ NaOH} \frac{N}{5} \times 0,99$)

virage phénol-
Phtaléine

$\text{Zr}(\text{OH})_4$

$\text{Zr}_2\text{O}_3\text{SO}_3$

$2\text{ZrO}_2\text{SO}_2$

ZrOSO_4

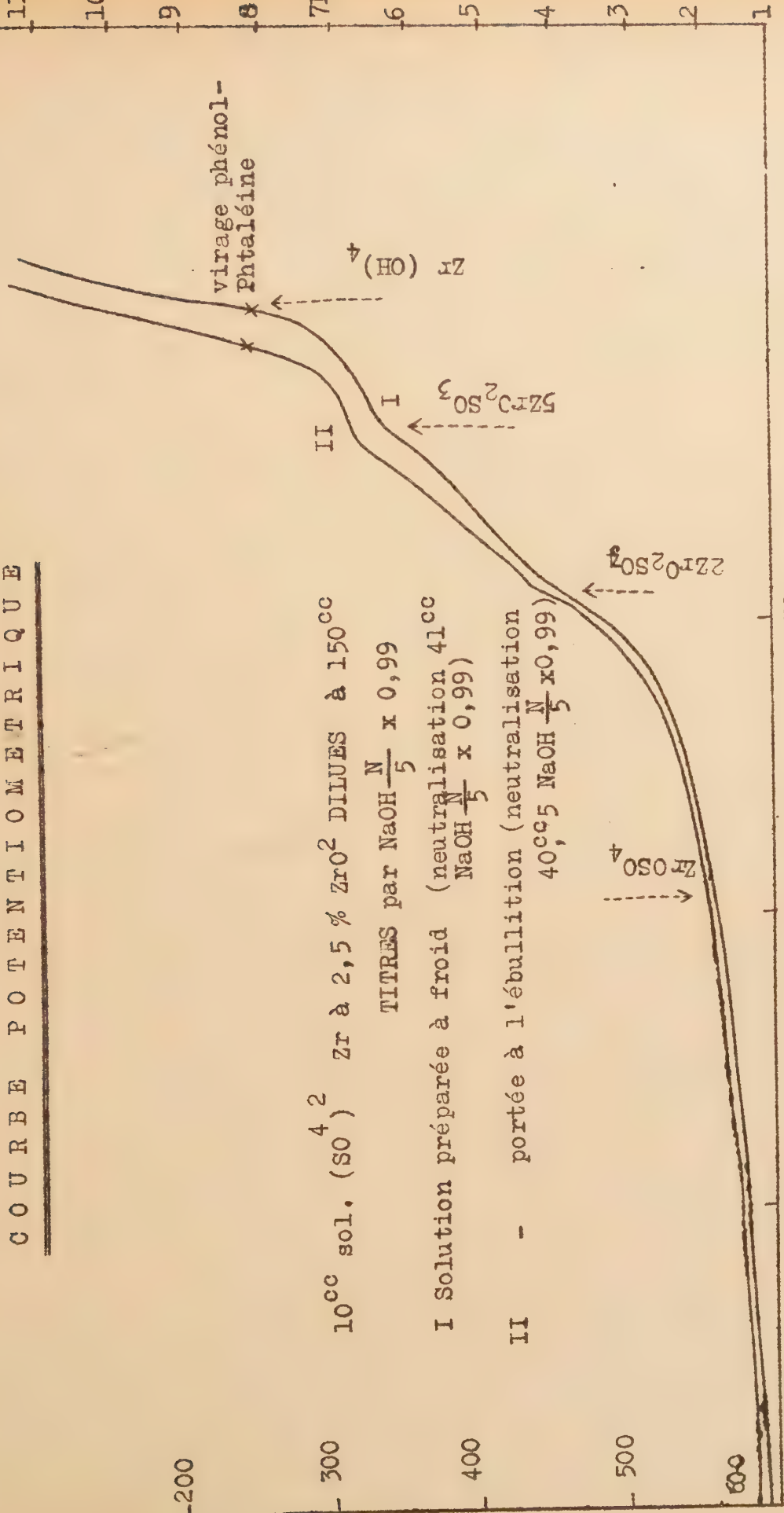
10

20

30

40

CENTIMETRES CUBES DE SOUDE



il avait en effet constaté que cette courbe coïncidait avec la première moitié de celle obtenue dans la neutralisation du sulfate de zirconium. Et il en concluait que la neutralisation de l'acide sulfurique, rompant l'équilibre devait entraîner la précipitation du sel basique. Or si cette hypothèse était vraisemblable nous aurions dû constater qu'à partir de 50 % de neutralisation, le sel ne devait plus se redissoudre. En fait on peut conserver une liqueur claire jusqu'à plus de 60 % de neutralisation et ce n'est qu'à partir de 65 % environ que le précipité persiste comme nous l'avons indiqué plus haut. On ne voit pas d'autre part comment s'expliquerait l'hydrolyse des solutions conduisant à des sels moins basiques que $2 \text{ZrO}_2\text{SO}_3$.

II - ETUDE DE LA COURBE CALORIMETRIQUE DE NEUTRALISATION -

Les réactions chimiques entre corps dissouts sont en général accompagnées d'un phénomène thermique. Si on mesure les variations de température des solutions réagissantes, et si on les représente graphiquement en fonction des quantités de réactifs ajoutés, la courbe obtenue apparaît généralement sous forme d'un ensemble de parties rectilignes (si certaines conditions de dilution sont respectées) se coupant en des points caractérisant la fin d'une étape réactionnelle. DUTOIT et GROBET (48) ont montré l'intérêt de cette méthode d'examen des étapes réactionnelles, et dans une publications générales, MONDAIN-MONVAL et PARIS (49) ont résumé ses possibilités d'application dans un certain nombre de cas typiques.

L'appareillage utilisé et le mode opératoire ont été largement décrits dans le mémoire de ces auteurs, nous ne ferons que les résumer très brièvement.

Pour construire notre courbe nous avons noté l'élévation de température au cours d'additions régulières de soude à la solution de sel de zirconium.

Nous avons utilisé un vase de DEWAR à doubles parois isolantes servant de thermostat et un thermomètre calorimétrique gradué au 1/100 de degré. La solution de soude était additionnée à l'aide d'une burette graduée au 1/20 et un petit agitateur actionné par une turbine à eau assurait un brassage régulier.

L'addition de soude a été faite par 1/2 cm³ ou par 1/4 cm³; une nouvelle addition n'étant effectuée que lorsque la température était devenue stable.

Le fait de nous trouver en présence d'une phase solide se redissolvant plus ou moins facilement puis se décomposant très lentement (voir courbe potentiométrique) rendait la mesure délicate. En effet normalement il faut travailler avec un assez grand volume de solution et avec une liqueur de soude assez concentrée, pour diminuer le plus possible l'erreur dû à la dilution; et d'autre part l'addition de soude doit être assez importante pour provoquer une élévation de température appréciable; tandis qu'ici la redissolution

du précipité formé et ensuite sa décomposition exigeait au contraire une addition lente par faibles quantités.

Nous avons effectué des essais sur 50 cm³ de solution à 2,5 % de ZrO_2 dilués à 150 cm³ auxquels on ajoutait de la soude 4 N; et d'autre part sur 50 cm³ de solution à 2,5 de ZrO_2 dilués à 100 cm³ auxquels on ajoutait de la soude 2N; l'augmentation de volume en fin d'opération était alors respectivement de 10 cm³ et 20 cm³. D'autre part nous avons fait des essais en attendant la stabilisation de la température après chaque addition, et d'autres en ajoutant la soude à des intervalles de temps réguliers.

Nous donnons (fig. 15) quelques unes des courbes obtenues. Ces courbes affectent toutes la même forme mais ne sont pas rigoureusement identiques; elles présentent des décalages pour certains points anguleux.

Pour toutes les solutions préparées à froid ou portées préalablement à l'ébullition pendant 2 heures, nous remarquons sur les courbes thermiques :

1) un point anguleux pour les 3/4 de la neutralisation correspondant donc au sel $2 ZrO_2 SO_3$.

2) un autre point anguleux pour les 9/10 de la neutralisation et qui correspondrait au sel $5 ZrO_2 SO_3$. Rappelons que ces 2 composés apparaissent déjà assez nettement sur la courbe potentiométrique.

3) la formation très nette (plus que dans la courbe potentiométrique) de l'hydroxyde de zirconium $Zr(OH)_4$.

Pour les solutions préparées à froid il semble que nous obtenions en outre un premier point anguleux vers 63 et 64 % de la neutralisation, il correspondrait au sel $7 ZrO_2 5SO_3$ dont la cristallisation a été nettement observée lors du vieillissement des solutions moyennement concentrées. Tandis que pour les solutions bouillies 2 heures, le premier point anguleux se situerait vers 66-68 % de la neutralisation. Pour 66,6 % les 2/3 de l'acidité sont neutralisés et ce serait un sel de formule $3 ZrO_2 2SO_3$ que nous obtiendrions.

L'obtention d'autres points est assez imprécise et nous n'avons pas pensé pouvoir en faire état.

Ces courbes confirment les résultats obtenus avec les courbes potentiométriques en particulier l'existence des sels $2ZrO_2 SO_3$ et $5 ZrO_2 SO_3$.

Elles permettent d'expliquer partiellement la différence observée pour les solutions préparées à froid et celles portées à l'ébullition, du point de vue de la cristallisation du sel basique $7 ZrO_2 5SO_3$: les solutions préparées à froid dans la première phase de la neutralisation donnent en effet le sel basique $7 ZrO_2 5SO_3$ tandis que pour les solutions bouillies c'est le sel $2SO_3, 3ZrO_2$ qui se formerait. Ceci expliquerait en même temps le fait que nous avons pu obtenir des solutions basiques jusqu'à 60-65%(v. p. 51) le sel

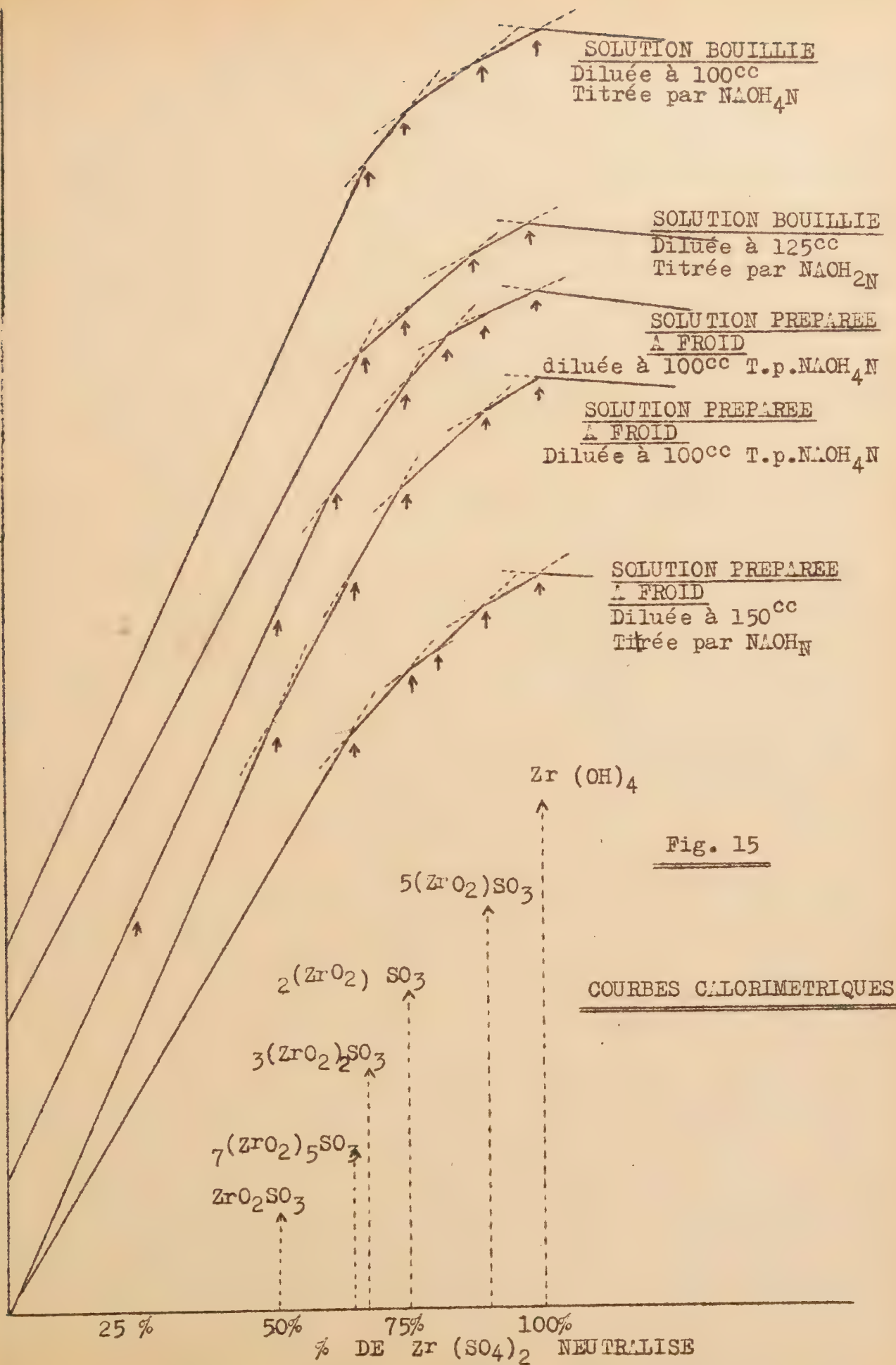


Fig. 15

COURBES CALORIMETRIQUES

insoluble $2\text{ZrO}_2 \cdot \text{SO}_3$ ne restant en équilibre avec la solution que lorsque cette dernière a été basifiée de plus de 64 %.

III - PASSAGE DES SOLUTIONS SUR DES RESINES ECHANGEURS D'IONS.

Le zirconium présente certaines analogies avec les métaux bivalents, comme eux il possède le pouvoir de former des complexes. Nous avons pensé que la formation de ces derniers pouvait jouer un rôle dans le tannage au zirconium comme dans le tannage au chrome. Le cuir au chrome est en effet considéré par de nombreux chimistes en particulier par GUSTAVSON (50) et KUNTZEL (51), comme un complexe collagène-chrome pour lequel la présence de complexes cathodiques dans les solutions tannantes est nécessaire. D'autre part l'application des organolites à l'étude des complexes de chrome en solution c'est révélé un excellent outil de travail (GUSTAVSON (52) ADAM (53) THEIS et THORSTENSEN (54) GRALL (55)).

Il nous a paru intéressant de faire passer sur des échangeurs d'ions la solution de sulfate de zirconium préparée à froid et la solution maintenue 2 heures à l'ébullition.

Nous ne rappellerons que pour mémoire le principe de la méthode. Il consiste à traiter une quantité exacte de solution à étudier successivement par un échangeur de cations et un échangeur d'anions dans la 1ère phase tous les ions métalliques qui se trouvent à l'état cationiques sont retenus par l'échangeur tandis que les composés anodiques le sont par la 2ème en même temps que les anions. L'analyse des liqueurs résiduelles permet de déterminer le pourcentage d'ion métallique sous les 3 formes cathodiques anodiques et non chargée. Comme échangeur de cations nous avons utilisé un charbon sulfoné vendu sous le nom de "Zeo carb", comme GRALL (55) nous l'avons employé saturé en ions H^+ . Par suite de la capacité de la résine nous avons effectué les essais sur des solutions à 0,25 % de ZrO_2 .

Comme l'hydrolyse des sels de zirconium est importante nous avons préféré à la méthode par percolation la méthode statique de THEIS et THORSTENSEN (54) légèrement modifiée pour laquelle nous ajoutons le minimum d'eau après avoir fait passer la solution à examiner sur la résine. (Elle présente cependant l'inconvénient de laisser en contact l'acide formé au cours de la réaction d'échange ce qui peut gêner le déplacement de l'équilibre $\text{RH} + \text{M}^+ = \text{RM} + \text{H}^+$)

Le mode opératoire que nous avons adopté est le suivant; dans un poudrier de 250 cm³ on fait gonfler 1 heure 50 gr. de résine dans 50 cm³ d'eau en agitant au tourniquet mécanique. Puis on ajoute 20 cm³ de la solution à examiner, on laisse tourner 1/4 heure on ajoute ensuite 50 cm³ d'eau distillée et on agite encore 10 minutes. Le contenu du poudrier est passé sur un filtre Téna n°3, le filtrat recueilli. En même temps on effectue un essai témoin en remplaçant la liqueur à examiner par de l'eau. Sur un volume connu du filtrat on dose le zirconium et SO_4 . A partir des valeurs trouvées on obtient les quantités de zirconium et SO_4 dans le volume total (120 cm³) c'est-à-dire les quantités de zirconium et SO_4 non absorbé par la résine.

.....

Le dosage du zirconium se fait par précipitation par l'ammoniaque. Le dosage de la totalité des ions SO_4 se fait aisément par dosage voltométrique par la soude à l'ébullition en milieu très dilué (voir chap. de la basicité p.) Mais il ne nous a pas été possible de différencier les ions SO_4 libres des ions SO_4 liés aux complexe lorsque le filtrat renferme encore du zirconium à l'état de complexe. L'hydrolyse du sel de zirconium rend impossible un dosage volumétrique des ions SO_4 libre - et les méthodes au nitrate de baryum à froid (56) et au chlorhydrate de benzidine (57) (58) ne permettent pas de différencier les ions SO_4 libre on lie à un complexe anodique, comme l'ont déjà montré STIASMY et GERGELY (59) dans le cas du chrome.

Dans le cas de la liqueur préparée à froid la totalité du zirconium est retenue par la résine échangeur de cations et nous retrouvons la totalité des ions SO_4 dans le filtrat. La solution ne renferme donc que le sel normal ionisé.

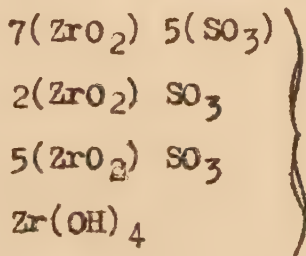
Dans le cas de la liqueur préalablement bouillie 2 heures 86 % du zirconium n'est pas retenu par la résine; nous retrouvons dans le filtrat la totalité des ions SO_4 . La liqueur renferme donc 14 % du zirconium à l'état de sel normal ionisé et le reste à l'état de sel non cationique (anionique ou non chargé).

Il ne nous a malheureusement pas été possible de les différencier faute d'une résine échangeur d'anion convenant à des solutions aussi acides et aussi hydrolysables. Les seules résines en notre possession étaient des résines aminées et les chlorhydrates de telles résines même à un pH inférieur à 1,9 donnent avec les solutions de sulfate de zirconium déjà passé sur une résine échangeur de cation une précipitation sur la résine (une solution de chlorure d'ammonium acidifiée par HCl (pH 1,5) donne aussi une précipitation avec les mêmes solutions de sel de zirconium).

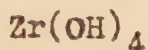
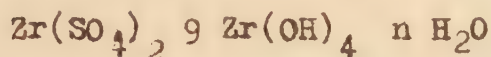
Ce passage sur la résine échangeur de cations nous permet de noter une différence entre les solutions préparées à froid, et les solutions bouillies dans le sens d'une formation de complexe non cationique pour la solution portée à l'ébullition, mais il faut noter que les résultats trouvés valables pour une solution à 0,25 % de ZrO_2 ne le sont pas forcément pour une solution à 2,5 %.

CONCLUSION-

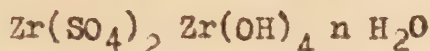
L'étude des courbes de neutralisation des solutions de sulfate de zirconium met en évidence la formation successive des divers sels basiques; correspondant aux rapports $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \text{NaOH}$



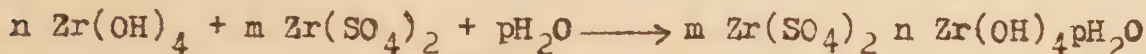
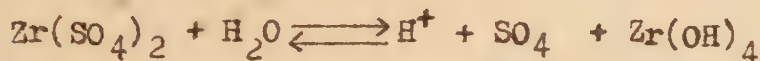
que l'étude thermogravimétrique précédente nous autorise à écrire sous la forme :



Nous avons vu précédemment que la dissolution de zircone dans une solution de sulfate de zirconium en quantité équimoléculaire conduit par évaporation à l'obtention d'un verre de formule :



Comme d'autre part, au cours des essais de basification, nous avons observé la formation de cristaux de $5 \text{ Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{ Zr}(\text{OH})_4 \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ dans ces mêmes liqueurs, nous sommes amenés à penser que l'on peut passer du sel basique $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ au sel $5 \text{ Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{ Zr}(\text{OH})_4$ par simple hydrolyse. Par suite, il paraît assez vraisemblable d'admettre que l'hydrolyse des solutions de sulfate de zirconium s'effectue (lentement dans le cas des liqueurs moyennement concentrées), suivant le processus suivant :



donnant ainsi une succession de sels de plus en plus basiques. M. FALINSKI, au cours de ses travaux sur les liqueurs de sulfate de zirconium a, du reste, observé l'obtention de ces sels plus ou moins mélangés suivant les dilutions.

L'obtention du sel basique $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ à l'état vitreux permet, de plus, de penser qu'au cours de la première phase de l'hydrolyse les sels basiques solubles qui se forment doivent probablement être à l'état de grosses molécules.

REFERENCES DE LA 1^{ère} PARTIE

- (1) M. FALINSKI, Thèse PARIS 1941
C.R. Ac. Sc. (203) 877 (1936)
C.R. (206) 1479 (1938)
Ann. Chim. (16) 237-325 (1941)
- (2) P. HAUSER, Z. Anorg. Chem. (54) 196 (1907)
- (3) W. BUSER, Dissertation Berne 1943
- (4) BERZELIUS, Ann. Chim. et Phys. (2) 29-237 (1825)
Ann. Physik (4) 125 (1825)
- (5) BAILEY, Proc. Roy. Soc. London (46), 74 (1890)
J. Chem. Soc. (58), 705 (1889)
- (6) HAUSER, Z. Anorg. Chem. (45) 185 (1905)
- (7) WEIBULL, Arsskrift Univ. Lund. (18), 1-75 (1881)
- (8) G. Von HEVESY et E. CREMER, Z. Anorg. Chem. (195) 339 (1931)
- (9) M. WEIBULL, Arsskrift Univ. Lund. (1883)
Ber. (20), 1934 (1887)
- (10) LOWENSTEIN, Z. Anorg. Chem. (63) 106-116 (1909)
- (11) O. KULKA, Thèse Berne 1902
- (12) CHAUVENET, Ann. Chim. Phys. (9) 13-59 (1920)
- (13) CHAUVENET, C.R. (165), 25 (1917)
- (14) PAYKULL, Ber. (12) 1719 (1879)
- (15) CHAUVENET, C.R. (164) 946 (1917)
- (16) HAUSER & HERZFELD, Z. Anorg. Chem. (67) 369 (1910)
- (17) HAUSER, Ber. (37) 2024 (1904)
- (18) MARDEN & RICH, J. ind. Eng. Chem. (12) 651 (1920)
- (19) RUER, Z. Anorg. Chem. (46), 456 (1905)
- (20) BRITTON, J. Chem. Soc. (127) 2120 (1925)
- (21) PAYKULL, Ofversigte af kongl ventenskaps akademiens förhand-
dlinger (1) (30), 6-21 (1873)
- (22) CHAUVENET, C.R. (164, 864 (1917)
- (23) HERMANN, J. prakt. Chem. (31), 75 (1845)
- (24) NEDEMAN, J. prakt. Chem. (2) (11), 219 (1875)
- (25) HAUSER, J. prakt. Chem. (2) (76) 363 (1907)
- (26) RUER & LEVIN, Z. anorg. Chem. (46) 449 (1905)
- (27) WADE, Brit. P. 153.113 (1919) 8.
- (28) WARREN, Pogg. Ann. phys. Chem. (102) 449 (1857)
- (29) LEUCHS, Ger. P. 285-344, 7 Mars (1914)
- (30) RODD, J. Chem. Soc. London (III) 396, (1917)
ROSENHAIN & RODD, U.S.P. I. 307.883 (1919)
- (31) PAYKULL, Bull. Soc. Chim. (2), 20-65, (1873)
- (32) LANCE, Ztschr. f. Naturw. (82) I-34. Nov. (1910)
Ch. Zentr. (1911) I. p. 751
- (33) CHAUVENET, Ann. Chim. Phys. (8), 28-536, (1913)
C.R. (154) 821, (1912)
- (34) De BOER & BROOS, Z. anorg. Chem. (187), 190 (1930).
- (35) BUER, Z. anorg. Chem. (43) 282, (1904)
- (36) HERMANN, Jahr, 189 (1866)
- (37) KULKA, Dissertation Berne 1902

- (38) MELLISS, Ber. (4), 57, (1870)
Bull. Soc. Chim. (14) 204 (1870)
- (39) SCHMID, Z. anorg. Chem. (167) 369 (1927)
- (40) VENABLE, J. Am. Chem. Soc. (20) 118, (1898)
(19) 12, (1897)
- (41) L.K. AKHRAP, Simonova, N.A. FLEISHER & M.L. BULKINA, J. Applied
Chem. U.S.S.R. (II) 941 (1938)
- (42) A. ROSENHEIM & J. PINSKER, Z. anorg. Chem. (106), 9, (1919)
- (43) RUER, Z. anorg. Chem. (42), 87 (1904)
- (44) WEDEKIND & WILKI, Koll. Z. (34), 84 (1934)
- (45) HAUSER & HERFELD, Z. anorg. Chem. (106), I (1919)
- (46) HAUSER, J. fur prakt. Chem. (184-NF 76) - 363, (1907)
- (47) CHAUVENET, Ann. Chim. phys. (13), 82 (1920)
- (48) DUTOIT & GROBET, J. Chim. Phys. (19) 324-331 (1921)
- (49) MONDAIN-MONVAL & PARIS, Bull. Soc. Chim. (5) 1641, (1938)
- (50) GUSTAVSON, "Stiasny Festschriff" (1937), 99
- (51) KUNTZEL & RIESS, Colleg. (799) 635 (1936)
- (52) GUSTAVSON, Svenk. Kam. Tidsk. (51), 195 (1939)
(54), II 5 (1940)
- (53) ADAMS, J.I.S.L.T.G. (30) 264 (1946)
J.A.L.CA. (41) 552 (1946)
- (54) THEIS & THORSTENSEN, J.I.S.L.T.C. (31) 137 (1947)
- (55) GRALL, Documents Scientif. ind. du cuir (9), 17 (1948)
- (56) JOB & URBAIN, C.R. (170) 843 (1920)
- (57) KLUNG & FLORENTIN, C.R. (170) 993 (1920)
- (58) SCHINDLER, Colleg. (694) 99 (1928)
- (59) STRASNY & GERGELY, Colleg. (737) 444 (1931).
-

DEUXIEME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DU TANNAGE AU SULFATE DE ZIRCONIUM

CHAPITRE I

LE TANNAGE AU ZIRCONIUM

Le tannage au zirconium est le dernier en date des tannages minéraux.

Si en 1907, le premier GARELLI (1) observa que les nitrates de zirconium et de thorium avaient une affinité pour la poudre de peau; SOMERVILLE (2), peut cependant être considéré comme le véritable inventeur de ce tannage. Il prit en 1931 un brevet pour le compte de la firme ROHM & HAAS, qui protège le tannage à l'aide de sels de zirconium (sulfate, nitrate,) seuls ou additionnés à un tannage végétal, minéral ou synthétique.

Peu de temps après, l'I.G. Farbenindustrie prit à son tour un brevet (3) pour un tannage aux sels solubles de zirconium additionnés d'un produit non tannant contenant un noyau aromatique (acide carboxylique ou sulfonique, ou leurs sels...), puis un second brevet (4) pour le tannage à l'oxychlorure en présence de sels neutres, fournissant des ions sulfates. C'est ce brevet qui protège la fabrication du produit commercial dit Blankorol LW. Enfin, un troisième brevet (5) prévoit l'addition d'acide silicique ou de ses composés, pendant ou après tannage.

Mais ce ne furent que de timides essais. Ce n'est qu'au cours de la dernière guerre et dans les années qui l'ont suivie, que le tannage au zirconium est passé dans la pratique industrielle aux U.S.A., lorsque la firme Röhm et Haas eut lancé, dans le commerce, le Nerachrome N devenu le Zircotan N; celui-ci fait l'objet du brevet (6) pris en 1941 par Somerville pour le tannage avec une solution de sels complexes de sulfates basiques de zirconium et de sulfate d'ammonium, ou d'un métal alcalin, ou d'une amine aliphatique.

En France, la Société Chimique des Terres Rares a repris à son tour le problème; c'est sous l'angle de l'obtention d'un produit relativement bon marché qu'elle a travaillé; en 1945, elle a pris un brevet (7) pour un tannage combiné ZrO_2-SiO_2 , en partant du zircon. Dans une toute récente communication, M. PAQUET (8), a annoncé la fabrication très prochaine, par cette firme, d'un produit tannant français, obtenu par voie sèche et semi-sèche, renfermant ZrO_2, SiO_2 , et additionné de divers autres produits dans le but de parfaire son pouvoir tannant, la silice ne devant jouer dans ce produit aucun rôle tannant.

A côté de la prise de ces divers brevets, peu de travaux ont été publiés jusqu'à ce jour sur le tannage au zirconium. Seuls SOMERVILLE et TURLEY (9-10-11-12), T. SCHACKOWSKY et H.G. FROLICK (13), M. PAQUET (8) et nous-mêmes (14-15), ont étudié la question. SOMERVILLE, dans divers articles, a fait part des résultats de ses recherches. Il a noté le grand pouvoir absorbant de la peau pour les sels de zirconium, en milieu très acide (pH voisin de 1) et a classé

les sels de zirconium d'après leur pouvoir tannant croissant : nitrate, chlorure, sulfate... Il a effectué successivement des essais avec le sulfate de zirconium et avec des sulfates basiques. Ces travaux l'ont amené à une méthode pratique de tannage qui fait l'objet de trois communications publiées en collaboration avec TURLEY (10-11-12).

Presque en même temps, T. SCHACKOWSKY et H.G. FROLICH (13) ont étudié le pouvoir tannant des sels de zirconium (nitrate et chlorure) qu'ils expriment en fonction de l'augmentation de la température de rétraction. Ils notent deux sortes de tannage :

- un tannage au sel de zirconium proprement dit, avec addition de sulfate de soude, qui atteint son maximum à un pH compris entre 1 et 3.

- un tannage à l'hydroxyde, à un pH compris entre 5,5 et 6,5 qui apparaît par neutralisation avec le bicarbonate de sodium; il est dû à la zircone ou à des composés basiques.

M. PAQUET (8) pense qu'il y a au moins trois espèces de tannage au zirconium : l'un obtenu à pH très acide inférieur à 1, un second qui a lieu en présence de complexes de zirconium et dont le maximum d'effet se situe entre pH 1,6 et 2,4; enfin, un troisième tannage à l'oxyde de zirconium colloïdal à pH 5,5 à 6. Dans le cas du premier tannage, il a tenu à confirmer nos observations, ce dont nous le remercions, mais c'est surtout sur le deuxième tannage à pH 1,6 à 2,4 que portent ses recherches qui doivent être publiées très prochainement.

Jusqu'à ces derniers temps, le mécanisme du tannage au zirconium est resté très obscur. Au cours d'une réunion de l'Association Américaine des Chimistes du Cuir (16), WILSON et SOMERVILLE ont émis chacun leur opinion, mais elles sont contradictoires et très hypothétiques; c'est pourquoi nous avons cru bon de reprendre l'étude de ce tannage en la limitant à celle du sulfate de zirconium.

N.B. - Au moment de mettre en page, nous venons d'avoir connaissance d'un très intéressant travail publié très récemment par E. SCHWEIKERT (17) et dans lequel il étudie le tannage au zirconotane N, en particulier son comportement vis à vis de la gélatine. Nous sommes très heureux que nos premiers travaux lui aient permis d'appuyer plus sûrement ses conclusions. Nous reviendrons sur sa conception du tannage au zirconium au cours du chapitre de la théorie du tannage.

A l'instant également, nous parvient d'U.S.A. le dernier article de SOMERVILLE (18), dans lequel il apporte des précisions sur les sulfates de zirconium susceptibles d'être utilisés en tannerie, et leur pouvoir tannant, et dans lequel il appuie son hypothèse d'un tannage au zirconium cationique. Nous avons été très touchée de la considération qu'il a bien voulu attacher à notre première communication.

CHAPITRE II

METHODES ANALYTIQUES

Au cours de cette deuxième partie de notre travail, nous avons effectué des essais de tannage, contrôlés par l'analyse des bains avant et après tannage, ainsi que par l'analyse des cuirs obtenus. Il nous a paru indispensable de décrire nos méthodes analytiques.

I - ANALYSE DES LIQUEURS DE TANNAGE :

Les méthodes adoptées pour tous les essais ont été les suivantes :

A - Recherche qualitative du zirconium :

Dans les bains résiduaires de tannage, nous avons recherché le zirconium au moyen de l'alizarine S (alizarine sulfonate de sodium) (20). Ce réactif, qui vire du jaune au rouge en milieu acide fort, en présence du zirconium, est utilisé en solution aqueuse à 1 ‰. Sa limite de sensibilité est 10^{-4} de Zr^{+++} par litre. On place dans un tube à essai 2 cm³ de bain, 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et 3 gouttes de la solution d'alizarine S. On obtient une coloration qui varie du jaune, en l'absence du zirconium, au rouge en sa présence en quantité suffisante.

B - Dosage du zirconium :

Ce dosage a été décrit dans la première partie de ce travail, page 5. Toutefois, nous devons envisager ici le cas particulier suivant :

- Cas de liqueurs renfermant du sulfate de sodium :

Le sulfate de zirconium anhydre ou son tétrahydrate se décomposent à une température supérieure à 400°C, en donnant directement de l'oxyde de zirconium comme nous l'avons vu précédemment (page 10). D'autre part, des essais d'évaporation et de calcination 800°C de liqueurs contenant en quantités connues le sulfate de zirconium et le sulfate de sodium, nous ont permis de conclure que nous obtenons dans ce cas, comme résidu de calcination à 800°C l'oxyde de zirconium et le sulfate de sodium. L'ensemble peut donc être pesé et, en déduisant l'oxyde de zirconium dosé séparément; nous obtenons ainsi par différence le sulfate de sodium. Les ions sulfates provenant du sel de zirconium sont obtenus par différence entre les ions sulfates totaux (dosés comme dans le cas général) et les ions sulfates provenant du sulfate de sodium.

II - ANALYSE DES CUIRS : -Déterminations chimiques -

A - Recherche qualitative de zirconium :

Bien que nous n'ayions pas eu besoin au cours de nos essais de rechercher qualitativement le zirconium dans un cuir, nous avons estimé qu'il serait intéressant d'indiquer une méthode rapide pour différencier le cuir tanné au zirconium des autres cuirs blancs

Comme le zirconium en solution donne une réaction colorée avec l'alizarine sulfonate de sodium en milieu acide fort (20), nous avons pensé qu'en attaquant le cuir par un acide, nous pourrions peut être déceler ensuite le zirconium dans la liqueur d'attaque au moyen de cet indicateur coloré.

Des essais avec l'acide sulfurique n'ont pas donné de résultats. Les ions SO_4 gênent. L'acide chlorhydrique au contraire a donné de bons résultats.

Le mode opératoire adopté a été le suivant :

Dans un tube à essai, on place 0,5 grammes de cuir découpé en petits carrés de 2 à 3 millimètres; on ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur concentré et 2 gouttes d'alizarine S à 1/1000. Dans le cas de la présence de zirconium dans le cuir, une coloration rose apparaît au bout d'une 1/2 heure environ (cuir et liqueur se colorent).

Des essais ont été effectués sur divers cuirs blancs :

Cuir au zirconium seul	coloration rose
Cuir au zirconium + silice	coloration rose
Cuir au formol	négatif
Cuir à l'alun	négatif
Cuir à la silice	négatif
Cuir au Synekten NPP	négatif

Ils confirment la possibilité d'application de cette méthode. Il y a cependant une réserve à faire pour le cas des tanins synthétiques dont les compositions très diverses n'ont pu être toutes envisagées.

B - Dosage du zirconium :

1°/ cuir tanné au zirconium seul :

Ce dosage est effectué par incinération du cuir à 900° , ce qui donne ZrO_2 . Dans le cas d'essais de tannage en présence de sulfate de sodium, ce dernier est éliminé par lavage des cendres à l'eau bouillante. On procède ensuite à une nouvelle calcination et pesée du résidu.

2°/ cuir tanné au zirconium et au chrome :

Le résidu de l'incinération d'un tel cuir contient ZrO_2

et Cr_2O_3 et éventuellement du sulfate de sodium ou autres sels alcalins. Pour éliminer ces derniers sels, les cendres sont lavées à l'eau bouillante comme dans le cas précédent. Le nouveau résidu de calcination est mélangé avec 5 à 6 fois son poids de peroxyde de sodium, broyé intimement et chauffé doucement jusqu'à fusion, la masse refroidie est reprise par l'eau et filtrée.

Dans le filtrat, on dose le chrome à l'état de chromate, à l'aide d'iodure de potassium et d'hyposulfite de sodium N/10. L'oxyde de zirconium est déduit par différence entre le poids de cendres après lavage et la quantité de Cr_2O_3 dosée.

3°/ Cuir quelconque renfermant du zirconium :

Les cendres de cuir au zirconium fortement calcinées ne sont que difficilement dissoutes par les acides. Seul, l'acide sulfurique concentré à chaud dissout l'oxyde de zirconium calciné.

L'attaque la plus pratique est celle au pyrosulfate de potassium fondu (21). On opère dans un creuset de platine sur une quantité de cendres correspondant à 0,100 à 0,150 de ZrO_2 , à laquelle on ajoute, 5 gr de pyrosulfate. Le tout, mélangé intimement, est chauffé jusqu'à fusion avec une petite flamme, en évitant le départ de SO_3 (verre de montre sur le creuset), pendant 20 à 30 minutes; on porte ensuite le fond du creuset au rouge sombre et l'on chauffe pendant trois quart d'heure environ. On laisse refroidir et on reprend par H_2SO_4 3,5 N; on filtre si nécessaire.

Dans le cas où l'on reprend les cendres par l'acide sulfurique concentré, on ajoute 5 centimètres cubes de cet acide et l'on chauffe dans une capsule de porcelaine recouverte d'un verre de montre. On laisse refroidir, et, après reprise par l'eau, on ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour avoir une solution 3,5 N.

Le zirconium est alors dosé sur la solution sulfurique à l'état de phosphate (21). Ce dosage présente l'avantage d'éliminer tous les autres métaux susceptibles de se trouver dans le cuir. En effet, le phosphate de zirconium précipite en milieu acide fort (SO_4H_2). Le zirconium Zr^{++++} est ainsi séparé de Fe^{+++} Al^{+++} Cr^{+++} Ce^{++++} Th^{++++} . Le titane est maintenu en solution à l'état de Ti par addition d'eau oxygénée.

Le mode opératoire que nous avons utilisé est celui de A. CLAASEN & J. VISSER (22).

La moitié de la liqueur provenant de l'attaque des cendres est amenée à 100 cm³ à l'aide de H_2SO_4 5N. On lui ajoute 5cm³ d'eau oxygénée à 10 volumes, pour oxyder le titane, et on chauffe à 50°C. On ajoute alors 1 gr. de phosphate d'ammonium dissout dans 10 cm³ d'eau et on maintient à la même température pendant 2 heures. Après 2 heures de repos, on filtre et on lave avec une solution de nitrate d'ammonium à 5 %. Le précipité de phosphate est très volumineux; pour le filtrer, nous le passons sur un petit büchner dont

les parois sont tapissées avec un filtre sans cendre . Nous pouvons alors filtrer sous vide et le lavage du précipité est beaucoup plus aisé.

Le précipité est séché à l'étuve à 110° et ensuite calciné, soit au moufle, soit sur un bec bunsen dans un creuset de platine, pendant 2 à 3 heures, à 1150°. On obtient ZrP_2O_7 .

De nombreuses critiques avaient été faites à cette méthode de dosage (23). Mais, comme l'ont montré récemment A. CLAASEN et J. VISSER (24), la calcination à 1150° du phosphate précipité dans des conditions convenables d'acidité, donne un composé très peu différent de P_2O_7Zr . L'estimation du zirconium peut être faite avec une précision suffisante pour des analyses de cuir.

C - Dosage des ions sulfates :

Ce dosage présente les mêmes difficultés que dans le cas du cuir au chrome, et nous avons étudié expérimentalement les différentes méthodes préconisées dans le cas de l'analyse de ce dernier cuir.

L'attaque du cuir par l'acide nitrique, préconisée par STIASNY (25), présente de nombreux inconvénients. Il peut se former de l'azotate de zirconyle (26) et la présence dans la liqueur obtenue de matières organiques gêne la précipitation du sulfate de baryum.

La méthode préconisée par ABASSI (27), par attaque à la potasse alcoolique, nous donne, dans le cas du cuir au zirconium, des résultats approchés mais moins rigoureux que les autres méthodes. La méthode de THOMAS (28), par épuisement du cuir au moyen d'une solution de phosphate de sodium est également entachée d'erreur ; PIERRON (29), a déjà mentionné qu'elle donne des chiffres trop élevés.

SELIGSBERGER (30), indique dans le cas du cuir au chrome, l'épuisement par des solutions d'acétate de sodium ou de formiate de sodium, ou encore d'ammoniaque. Selon cet auteur, les résultats comparés avec ceux donnés par une fusion alcaline oxydante ne présentent qu'une différence de 5 %. Il faut noter que dans le cas du dosage des sulfates après fusion alcaline oxydante, SELIGS-BERGER n'a pas tenu compte du soufre existant dans la peau, ce qui diminue sensiblement l'erreur indiquée et la ramène à 1% seulement.

Les essais d'épuisement à l'acétate et au formiate de sodium ont donné des chiffres un peu plus faibles que ceux fournis par l'ammoniaque qui, eux, sont très voisins de ceux que l'on obtient par fusion alcaline-oxydante (Tableau I).

TABLERAU I

RESULTATS OBTENUS PAR DIVERSES METHODES DE DOSAGE DE SO₃
DANS LE CUIR AU ZIRCONIUM

METHODES	REACTIF POUR 1 gr DE CUIR	% de SO ₃
à l'acide nitrique	15 cm ³ NO ₃ H fumant	10,90
ABASSI	2 gr. NaOH + 15cm ³ C ₂ H ₅ OH	9,76
au phosphate	20 cm ³ phosphate M + 180 cm ³ eau	11,4
(THOMAS)	30 cm ³ - + 170 cm ³ -	11,5
	35 cm ³ - + 165 cm ³ -	11,7
à l'acétate de sodium	pour 1 gr. cuir : 20 cm ³ acétate M	9,27
	- 0,5 gr.- : 20 cm ³ -	9,30
au formiate de sodium	pour 1 g. de cuir: 20cm ³ formiate M	9,98
	- 0,5g. - : 20cm ³ -	9,27
à l'ammoniaque	pour 1 gr. cuir : 20cm ³ NH ₄ OH $\frac{M}{2}$	10,05
	pour 0,5g. - : 20cm ³ -	9,90
par fusion alcaline oxydante		10,02

Nous avons adopté la méthode d'épuisement à l'ammoniaque que nous appliquons de la façon suivante :

1 gr. de cuir est placé dans un ballon jaugé de 250 cm³ avec 150 cm³ d'eau distillée et 50 cm³ d'ammoniaque N/5. Une petite allonge de 30 cm, portant un réfrigérant, s'adapte sur le col du ballon. L'appareil est maintenu 2 heures au bain-marie bouillant; il est ensuite refroidi à la température ambiante. On complète alors au trait de jauge avec de l'eau distillée; on agite et on filtre. On dose les ions sulfates par précipitation à l'état de sulfate de baryum sur 200 cm³ du filtrat.

D - Dosage de la substance dermique -

La peau en tripe que nous utilisons pour nos essais de tannage, et qui a été préalablement débarrassée de l'épiderme et des poils, est essentiellement constituée par une protéine, le collagène, dont la teneur en azote est constante. Cette teneur, vérifiée par plusieurs auteurs, est de 17,8 N pour 100 de protéine sèche. Il suffit donc, pour estimer la substance dermique, de doser

.....

dans un cuir l'azote par la méthode de Kjedahl et de multiplier le résultat par le facteur de transformation. (5,62).

Déterminations physiques :

L'analyse chimique est insuffisante pour nous renseigner sur la valeur d'un cuir. Ce dernier doit en effet posséder un certain nombre de qualités physiques.

Parmi celles-ci, deux d'entre elles sont caractéristiques du cuir et peuvent être prises comme des critères du tannage; ce sont : l'imputrescibilité, qui détermine la résistance à l'hydrolyse et la déshydratation partielle, qui entraîne la capacité de sécher avec "l'apparence cuir". (a) (32).

Mesure de gonflement et de l'indice de déshydratation :

Pour qu'une peau tannée sèche avec l'apparence cuir, il est nécessaire que ses fibres restent individualisées, et pour cela qu'elles soient déshydratées. On ne peut mesurer directement le degré de déshydratation d'une peau sortant de tannage, mais on mesure la quantité d'eau encore retenue par les fibres non déshydratées, ou eau de gonflement. Comme la peau retient aussi une certaine quantité d'eau par capillarité, on élimine cette dernière par centrifugation selon la méthode indiquée par MEUNIER, CHAMBARD et JAMET (33) et par P. CHAMBARD et H. JULLIEN (34).

Le mode opératoire adopté est le suivant : Au sortir du bain de rinçage environ 1 gr. de copeaux de peau sont placés sur un disque perforé maintenu à mi-hauteur d'un tube de centrifugeuse. La centrifugation dure 20 minutes, dont 5 minutes pour atteindre la vitesse de 3.800 tours, maintenue ensuite constante (le rayon de la centrifugeuse étant de 11,5 cm, les essais sont soumis à une force égale à 1.800 fois celle de la pesanteur). Les copeaux sont ensuite rapidement retirés du tube, placés dans un pèse-filtre et pesés (on obtient un poids P). Les copeaux sont alors séchés d'abord à l'air libre puis à l'étuve à 105°; ils sont pesés de nouveau; (on obtient un nouveau poids p.) Le gonflement % est exprimé par $(P-p) \times 100$.

Pour avoir une idée plus nette du degré de déshydratation, nous avons dans un précédent travail (35) calculé le rapport :

$$\frac{\text{gonflement de la peau en tripe au point isoélectrique}}{\text{gonflement de la peau tannée}} \quad (b)$$

- a) par "apparence cuir", on désigne les caractères de souplesse, d'opacité, de texture fibreuse de la section, que possède le cuir sec, et qui le différencient du parchemin ou des pseudo-cuirs.
- b) on désigne en tannerie par "peau en tripe", la peau qui, après écharnage, épilage et différentes autres opérations, est prête pour le tannage (elle est alors constituée uniquement par le derme). A son point isoélectrique (pH 5) la peau est à son minimum de gonflement.

Le gonflement de la peau en tripe étant mesuré dans les mêmes conditions que celui de la peau tannée, et nous avons désigné ce rapport par indice de déshydratation.

Cette méthode donne des résultats concordants, à condition d'observer très scrupuleusement les mêmes conditions pour la centrifugation de tous les essais, car cette méthode n'est pas absolue; En effet, il est difficile d'établir une distinction précise entre l'eau de gonflement et l'eau de capillarité.

Détermination de la résistance à l'hydrolyse :

Nous avons utilisé, pour cette détermination, la méthode de Fahrion modifiée (36-32). Elle consiste à déterminer la proportion de substance dermique qui passe en solution lorsqu'on soumet le cuir pendant 10 heures à l'action de l'eau bouillante.

Le mode opératoire est le suivant : on place dans un erlen de 250 cm³ muni d'une petite allonge, exactement 1 gr. de copeaux de cuir et 80 cm³ d'eau distillée. L'erlen est placé pendant 10 heures dans un bain-marie d'eau bouillante, et on agite de temps en temps. Après l'attaque au bain-marie, on laisse refroidir et on transvase le contenu dans un tube de centrifugeuse; on centrifuge pendant 20 minutes à 3.800 tours par minute, puis on passe le liquide clair dans un ballon jaugé de 100 cm³. On rince le tube de centrifugeuse et on passe le liquide sur un filtre pour n'entraîner aucune trace de cuir non dissous. Sur 50 cm³ de la liqueur ainsi obtenue, on dose l'azote par la méthode de Kjeldahl, et on en déduit la quantité de substance dermique dissoute. Sur un autre échantillon de cuir, on détermine la substance dermique comme il a été indiqué précédemment (p. 41).

On exprime le degré de résistance du cuir à l'eau par la relation :

$$WB = 100 \times \frac{\text{substance dermique totale} - \text{Substance dermique dissoute}}{\text{substance dermique totale}}$$

Cette méthode a l'inconvénient d'être très longue, mais elle donne des résultats beaucoup plus significatifs et beaucoup plus en accord avec le degré réel de tannage, que la méthode simple connue sous le nom de mesure de la température de rétraction. Celle-ci consiste à noter la température pour laquelle le cuir, placé dans l'eau dont on élève lentement la température, subit un début d'altération décelé par un rétrécissement ou un raccourcissement. Cette méthode ne pourrait pas être utilisée dans nos essais effectués sur des copeaux de peau.

Au cours de nos essais de tannage, nous avons méthylé de la peau et avons été amené à doser les groupements méthoxy dans la peau.

Dosage des groupements méthoxy :

Nous avons utilisé le procédé ZIESEL (37), basé sur la

.....

réaction :



En chauffant le mélange de l'ester et de l'acide iodhydrique, l'iodure de méthyl, très volatil (P.E. 43° c) est chassé et, entraîné par un courant de gaz carbonique, il est recueilli dans une solution alcoolique de nitrate d'argent et dosé; différentes variantes (38) ont été données, suivant que l'on effectue un dosage pondéral ou volumétrique. La plupart des indications recueillies dans la littérature portent surtout sur les microdosages, soit sur quelques milligrammes de substance.

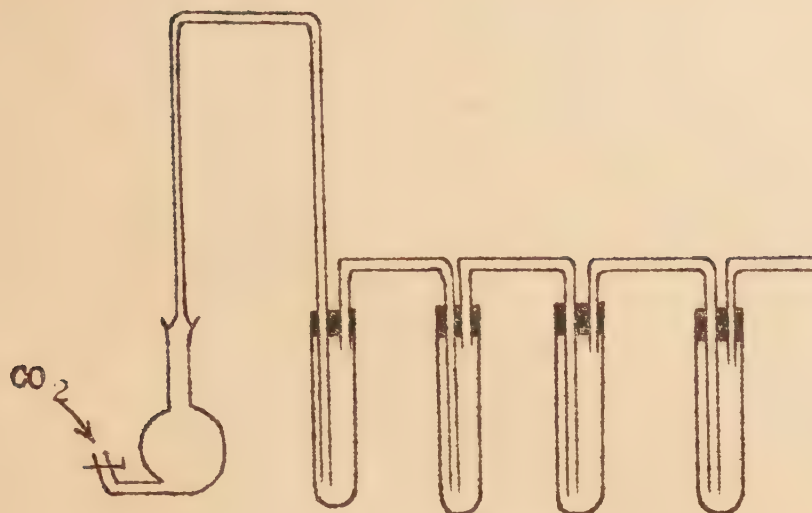
Le cuir est une substance trop hétérogène pour que nous puissions envisager sur lui la micro-analyse. Pour obtenir une prise d'essai représentant la composition moyenne, nous devons opérer sur 0,5 gr. au moins de substance. BAERNSTERN (39) a déjà travaillé dans ces conditions; nous avons adopté son mode opératoire, mais avons dû quelque peu le modifier.

Son appareil est constitué par un ballon de 50 cm³ portant à sa base une tubulure pour permettre l'arrivée du gaz carbonique, et muni d'un condenseur rodé relié à trois absorbeurs constitués par de gros tubes à essai.

Dans le premier absorbeur, il place une solution de sulfate de cadmium à 20 % (pour retenir SH₂) et du phosphore rouge (pour retenir IH et I). Dans les deux autres absorbeurs, il place 18 cm³ d'une solution alcoolique de nitrate d'argent, (elle est préparée en faisant bouillir 500 cm³ d'alcool absolu et 8 grammes de nitrate d'argent, avec un réfrigérant à reflux, pendant une demi-heure. La solution est filtrée après l'avoir abandonnée deux jours à la lumière solaire).

0,5 gr. de substance et 10 cm³ d'acide iodhydrique pur (d=1,7) placés dans le ballon, sont portés à une douce ébullition sur une petite flamme, tandis qu'un courant de CO₂ est envoyé dans l'appareil sous une pression de 1 kilogramme. Le débit est réglé de telle façon que l'on puisse compter les bulles; et le condenseur est alimenté par un courant d'eau à 60°c.

Des essais effectués dans ces conditions ne nous ont pas donné des résultats très satisfaisants. Le phosphore rouge s'étant avéré insuffisant pour retenir l'iode et l'acide iodhydrique entraînés, nous l'avons remplacé par de l'hyposulfite de sodium à 10 %. Nous nous sommes basés sur les vérifications faites par E.P. WHITE (40), sur l'insolubilité de l'iodure de méthyl dans un mélange à parties égales de solutions de SO₄Cd à 20 % et S₂O₃Na₂ à 10 %. Nous avons placé 10 cm³ d'un tel mélange dans le premier barboteur; nous avons intercalé ensuite un barboteur au carbonate de sodium (10 cm³ de solution à 40 % de CO₃Na₂ cristallisé).



Nous avons remplacé le condenseur par une longue allonge de 50 cm (plus facilement refroidie par l'air ambiant), et nous avons chauffé à une température très légèrement inférieure à l'ébullition, la réaction ayant lieu à 60° c (41).

Dès les premières heures, la presque totalité de l'iodure de méthyle est recueilli; nous avons cependant prolongé le chauffage pendant 8 heures, les dernières traces étant très lentes à éliminer. Pour le dosage de la solution de nitrate d'argent, nous ajoutons un volume égal d'eau (10 cm³) dans les 3ème et 4ème barboteurs, et 5 gouttes de NO₃H pur; nous plaçons les barboteurs 1/2 heure sur un bain-marie pour la décomposition du double sel :



qui s'effectue en milieu nitrique dilué.

Le contenu des deux barboteurs est alors transféré dans un bécher; les barboteurs sont soigneusement rincés à l'eau distillée. Le volume est amené à 25 cm³ environ, par évaporation sur un bain-marie; on passe leur contenu dans un ballon jaugé et on complète à 50 cm³ à l'aide d'eau distillée, puis on filtre.

Sur 10 cm³ du filtrat, on effectue le dosage du nitrate d'argent en excès à l'aide de $\frac{\text{KSCN}}{100}$ N en milieu nitrique, en présence d'alun ferrique.

Le même dosage est effectué sur la solution de nitrate d'argent avant barbotage.

On déduit, par différence, la quantité de nitrate d'argent ayant réagi avec l'iodure de méthyle, et le pourcentage de CH₃ d'après l'équation :



Mesures des pH -

Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'électrodes de verre et d'un potentiomètre ESPh M.E.C.I.

CHAPITRE III

ESSAIS DE TANNAGE

De nombreux facteurs influencent le tannage; les uns tiennent à la nature même de la liqueur tannante, les autres, de caractère physique, dépendent des conditions dans lesquelles est effectué le tannage.

Dans nos essais, nous avons éliminé l'influence de ces derniers facteurs en suivant toujours le même mode opératoire, et nous n'avons retenu que les facteurs propres à la liqueur tannante.

Conduite du tannage :

Tous les essais ont été effectués sur de petits copeaux de peau. Ces copeaux sont fabriqués à partir de peaux de vache en tripe, traitées dans une solution à pH₅, séchées sur cadre puis découpées mécaniquement. Ils se remouillent bien et présentent sur la poudre de peau, souvent utilisée pour de tels essais, l'avantage de conserver la texture de la peau et de donner, par ces essais de laboratoire une idée plus exacte du tannage.

On pèse pour chaque essai une quantité de ces copeaux équivalente à 5 gr. de peau sèche à l'absolu, et correspondant à 20 grammes de peau en tripe (a). Ces copeaux sont ensuite introduits dans des poudriers de 125 cm³ avec le volume d'eau nécessaire pour amener leur poids à 20 grammes + 40 cm³.

Nous considérons que la reprise d'eau est complète en une nuit. On rejette le lendemain les 40 cm³ d'eau en excès; les copeaux ont repris la consistance de la peau en tripe.

Dans chaque essai, nous ajoutons alors 40 cm³ de la liqueur tannante. Le volume du bain est donc de 200 % du poids de peau en tripe. Le tannage est uniformément poursuivi un jour et demi, sous agitation.

Le contrôle de l'épuisement de bain s'effectue commodément au moyen de l'alizarine S (voir p. 37)

La peau tannée est laissée au repos un jour, puis elle est lavée deux fois avec 50 cm³ d'eau distillée pendant 1/2 heure. Après chaque lavage, elle est essorée de façon identique (sur bûchner, à la trompe à eau); les bains sont mesurés et analysés. Sur une partie de la peau humide, nous effectuons la mesure de gonflement; le résidu est séché et analysé (voir méthodes d'analyse p. 38)

a) la teneur en eau de la peau en tripe est de 70 à 75 %; c'est cette dernière valeur que nous avons adoptée.

1^{ère} série d'essais - Influence de la concentration :

Dans une première série d'essais, nous avons effectué des tannages au sulfate de zirconium seul, avec des liqueurs de diverses concentrations.

Ces essais étaient les suivants :

essais N° :	1	2	3	4	5	6
% de ZrO_2 :	1,5	3	5	7,5	10	12,5

Ces quantités s'entendent % de peau en tripe.

Nous utilisons une solution fraîchement préparée de sulfate de zirconium à 15 % et nous ajoutions en une seule fois la quantité calculée pour le tannage de chaque essai (Tableau 2).

Dans ces essais, la peau gonfle beaucoup car le milieu est très acide. Il se produit cependant une absorption très nette par la substance dermique. En effet, les bains les moins concentrés sont complètement épuisés, comme le montre le contrôle de la concentration des bains résiduels à l'alizarine S.

ESSAIS :	1	2	3	4	5	6
COLORATION :	jaune	jaune orangé	orangé	rouge orangé	rouge	rouge

Les copeaux secs ont l'aspect tanné; ils présentent cependant un aspect légèrement corné, particulièrement du côté fleur.

Les résultats analytiques sont consignés dans les tableaux 3 et 5.

2^{ème} série d'essais - Influence de l'addition de Na_2SO_4 .

Comme la peau gonflait énormément dans la première série d'essais, nous avons effectué une deuxième série d'essais en additionnant le bain de sulfate de sodium, en quantités croissantes pour réprimer le gonflement et voir si, de cette manière, nous obtenions une fixation plus importante de zirconium.

Cette série comprend les essais suivants :

Composition des bains

essais N°	ZrO_2 %	Na_2SO_4 , 10 aq%
7	5	0
8	5	5
9	5	10
10	5	20
11	10	0
12	10	5
13	10	10
14	10	20

.....

SERIE I

TABLÉAU 2

COMPOSITION DU BAIN INITIAL

ESSAIS	ZrO ₂ du poids de la peau	ZrO ₂ total	SO ₃ total	pH
1	1,5	0,3 gr	0,390 gr	1,51
2	3	0,6	0,780	0,96
3	5	1	1,300	0,85
4	7,5	1,5	1,950	0,74
5	10	2	2,600	0,56
6	12,5	2,5	3,250	0,51

TABLÉAU 3

COMPOSITION DU BAIN RESIDUAIRE

ESSAIS	Volume	pH	ZrO ₂		SO ₃		ZrO ₂ SO ₃
			%	total	%	total	pondéral
1	40	1,90	0,01	0,004	0,18	0,072	0,055
2	41	1,41	0,035	0,014	0,65	0,266	0,054
3	41	1,05	0,11	0,045	1,25	0,513	0,088
4	39,5	0,97	0,23	0,091	1,95	0,770	0,118
5	40,5	0,76	0,605	0,245	2,82	1,130	0,215
6	40	0,67	1,16	0,464	3,73	1,490	0,311

COMPOSITION DU BAIN APRES LE 1er LAVAGE D'UNE 1/2 HEURE

1	50	2,21	0,0012	0,0006	0,063	0,0315	0,019
2	-	1,71	0,0025	0,0012	0,15	0,075	0,016
3	-	1,31	0,010	0,005	0,306	0,153	0,032
4	-	1,20	0,015	0,0075	0,410	0,205	0,068
5	-	1,11	0,0275	0,0123	0,522	0,261	0,052
6	-	1,06	0,10	0,05	0,668	0,334	0,15

COMPOSITION DU BAIN APRES UN 2ème LAVAGE D'UNE 1/2 HEURE

1	50	2,27	0	0	0,052	0,026	0
2	-	1,99	0,0012	0,0006	0,057	0,0285	0,002
3	-	1,84	0,0025	0,0012	0,080	0,040	0,031
4	-	1,72	0,0025	0,0012	0,113	0,056	0,022
5	-	1,64	0,005	0,0025	0,144	0,072	0,034
6	-	1,57	0,0125	0,0062	0,170	0,085	0,074

N.B. - nous entendons par ZrO₂ total et SO₃ total les qtés totales de ces agents existant dans les bains, c.a.d. dans 40 cm³ de bain initial ou dans le volume du bain résiduaire recueilli.

SERIE I

TABLEAU 4

CALCUL DU RAPPORT $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$

ESSAIS	ZrO ₂ total dans les bains rési- duaires et de lavage	ZrO ₂ absorbé par la peau	SO ₃ absorbé par la peau	ZrO ₂ absorbé	
				SO ₃ absorbé	
				Pondéral	Moléculaire
1	0,005	0,295	0,305	0,95	0,62
2	0,016	0,584	0,481	1,21	0,79
3	0,051	0,949	0,716	1,32	0,86
4	0,100	1,40	1,10	1,27	0,825
5	0,260	1,74	1,39	1,25	0,815
6	0,520	1,98	1,57	1,26	0,82

TABLEAU 5

ANALYSE DES CUIRS

ESSAIS	Gonflement % de cuir sec	Indice de déshydra- tation	Substance dermique % de cuir sec	Cendres ZrO ₂ % de cuir sec	ZrO ₂ pour 100grs de collagène
1	223	0,90	87,0	5,53	6,36
2	170	1,18	79,8	10,78	13,6
3	154	1,30	72,7	14,3	19,7
4	126	1,59	65,8	18,3	27,8
5	117	1,71	61,5	22,2	36,1
6	109	1,84	59,4	23,4	39,4

Ces quantités s'entendent % de peau en tripe.

Ces bains renferment ainsi en volume 2,5, 5 et 10 % de Na_2SO_4 10 Aq.

Après tannage, les essais à l'alizarine S ont donné les résultats suivants :

Essais 7 - 8 - 9 - 10 _____ orange

Essais 11 - 12 - 13 - 14 _____ rouge

Il est difficile d'observer de façon précise l'état de gonflement de la peau sur les copeaux. Il semble cependant que dans les bains renfermant plus de 5 % de sulfate de sodium 10 Aq, le gonflement est complètement évité.

Les résultats analytiques sont donnés dans les tableaux 6 - 7 et 9.

Pour ces deux séries d'essais, nous avons dosé l'oxyde de zirconium et l'acide sulfurique libre ou combiné, et nous avons calculé le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_2}$ dans les bains.

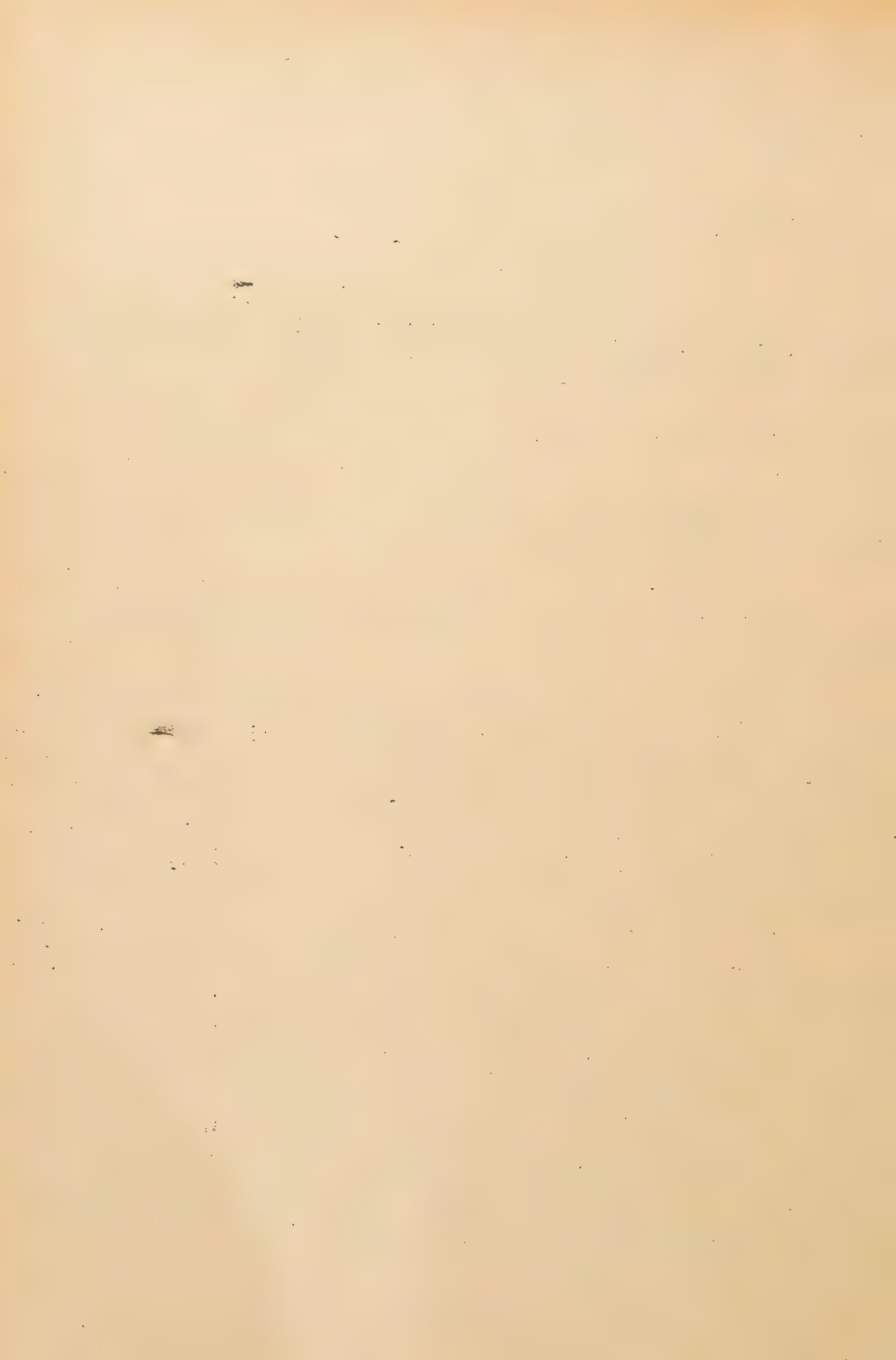
Pour le contrôle du tannage, nous avons effectué les mesures du gonflement, le dosage des cendres et de la substance dermique.

En effectuant des lavages successifs, et en considérant les chiffres de ZrO_2 et de SO_3 éliminés dans les bains résiduaire, nous nous sommes aperçus que la quantité de zircone éliminée au premier lavage équivaut sensiblement au 1/10^e de la quantité de zircone présente dans le bain résiduaire; celle que l'on élimine au second lavage est pratiquement négligeable. Ceci nous laisse supposer que le zirconium fixé par la substance dermique est solidement combiné au collagène de façon irréversible, et que c'est seulement le zirconium présent dans le bain de tannage et qui imbibe le cuir que nous avons éliminé et dosé dans les bains de lavage.

Par contre, la quantité d'ion sulfate libéré au lavage n'est guère que le cinquième de celle du bain résiduaire. L'ion sulfate dosé dans le bain de lavage ne provient donc pas seulement de la diffusion dans ce bain de la liqueur de tannage retenue mécaniquement par la peau, mais il se produit certainement une hydrolyse du complexe lié au collagène, avec libération de l'acide sulfurique, le zirconium restant combiné au collagène sous forme d'un composé plus basique. Il s'en suit que le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ que l'on constatera dans le cuir est fonction de la quantité SO_3 d'acide sulfurique éliminé au lavage et ne représente pas le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_2}$ absorbé par la peau. Nous avons calculé le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ du composé absorbé, en admettant que le zirconium SO_3 absorbé par la peau n'est pas éliminé par les bains de lavage :

Nous avons pris :

.....



- a = quantité de ZrO_2 dans le bain initial
 b = quantité de SO_3 dans le bain initial
 c = quantité de ZrO_2 non absorbé (somme bain résiduaire + bains de lavage)
 d = rapport $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ dans le bain résiduaire
 x = quantité de SO_3 absorbé par la peau

et nous avons pu écrire :

$$\frac{a-c}{b-x} = \frac{\text{quantité de } ZrO_2 \text{ absorbé}}{\text{quantité de } SO_3 \text{ absorbé}} \text{ par la peau}$$

d'où nous avons tiré x

Connaissant x, nous avons pu calculer :

$$\frac{a-c}{x} = \frac{ZrO_2 \text{ absorbé}}{SO_3 \text{ absorbé}}$$

Les chiffres obtenus par calcul sont exposés dans les tableaux 4 et 8.

L'examen des tableaux 2 à 9 nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1°/- Lorsque le bain de tannage ne renferme pas plus de 5% de ZrO_2 (sur le poids de peau en tripe), il peut être considéré comme complètement épuisé. En effet, les quantités de ZrO_2 dosées dans les bains résiduaires sont respectivement de 0,005 % pour l'essai 1 et 0,035 pour l'essai 2, alors que dans les bains primitifs, elles étaient de 0,75 et 1,25 %.

2°/- A partir de 5 %, le rapport $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ augmente dans le bain résiduaire alors que le rapport $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ absorbé par la peau semble être constant et voisin de 1,3.

Si nous calculons à partir de ce rapport en poids le rapport moléculaire, il devient :

$$\frac{ZrO_2}{SO_3} = 0,845$$

3°/- La quantité de zirconium fixée dans le cuir augmente de façon continue avec la concentration. Toutefois, le zirconium en excès dans le bain résiduaire augmente également dans une forte proportion. La teneur en ZrO_2 absorbé par 100 gr. de collagène est de l'ordre de 20 % pour un tannage à 5 % de ZrO_2 , et de 36 % pour un tannage à 10 %.

A partir de cette concentration, et pour des concentrations supérieures, l'augmentation de la quantité de zircone fixée devient faible.

4°/- Le pourcentage de substance dermique dans le cuir et le gonflement du cuir ont diminué avec la concentration croissante, ce qui est bien un indice d'un tannage plus poussé, fait qui est d'ailleurs confirmé par l'aspect des copeaux secs dont les fibres sont bien séparées.

5°/- L'addition de sulfate de sodium diminue légèrement la fixation du zirconium, mais sans modifier sensiblement le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ absorbé.

.B.- Le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ fixé par la peau peut représenter la fixation

simultanée d'un complexe ou bien résulter de la fixation d'un complexe plus basique, d'une part et d'acide sulfurique sur le collagène d'autre part.

COMPOSITION DU BAIN INITIAL

ESSAIS	ZrO ₂ % du poids de la peau	Na ₂ SO ₄ % du poids de la peau	Volume	pH	%	ZrO ₂ total	SO ₃ % de	Zr(SO ₄) ₂ total	Na ₂ SO ₄ total
7	5	0	40 cc	0,83	2,5	1	3,25	1,30	0
8	5	5	-	0,85	2,5	1	3,25	1,30	0,457
9	5	10	-	0,89	-	-	-	-	0,914
10	5	20	-	0,98	-	-	-	-	1,828
11	10	0	-	0,60	5	2	7,50	2,60	0,457
12	10	5	-	0,61	5	2	7,50	2,60	0,914
13	10	10	-	0,62	-	-	-	-	1,828
14	10	20	-	0,64	-	-	-	-	1,828

COMPOSITION DU BAIN RESIDUAIRE

ESSAIS	VOLUME	pH	ZrO ₂ %	ZrO ₂ total	SO ₃ %	SO ₃ total	Na ₂ SO ₄ total	SO ₃ % de	Na ₂ SO ₄ total	SO ₃ combiné à ZrO ₂ %	SO ₃ libre ou combiné à ZrO ₂ total	ZrO ₂ SO ₃ pondéral
7	40 cc	0,92	0,0625	0,025	1,17	0,470	0	0	0	1,17	0,470	0,053
8	44	0,96	0,0625	0,0275	1,53	0,674	0,364	0,465	0,205	1,06	0,469	0,058
9	45	1,02	0,0875	0,039	2,09	0,939	0,757	0,947	0,426	1,14	0,513	0,076
10	47	1,13	0,100	0,047	2,97	1,392	1,515	1,856	0,870	1,12	0,521	0,089
11	42	0,75	0,065	0,273	2,95	1,240	0	0	0	2,95	1,240	0,22
12	44	0,76	0,0785	0,345	3,45	1,518	0,354	0,459	0,202	2,99	1,316	0,26
13	45	0,81	0,0835	0,375	3,91	1,723	0,784	0,982	0,440	2,93	1,283	0,28
14	45,5	0,82	1,020	0,460	4,91	2,159	1,545	1,90	0,855	3,01	1,304	0,34

TABEAU 7

SERIE II

COMPOSITION DU BAIN APRES LE 1^{er} LAVAGE D'UNE 1/2 HEURE

ESSAIS	VOLUME	pH	ZrO ₂		SO ₃		Na ₂ SO ₄ total	SO ₃ de Na ₂ SO ₄ %	Na ₂ SO ₄ total	SO ₃ libre ou combiné à ZrO ₂		ZrO ₂ SO ₃ pondéral
			%	total	%	total				%	total	
7	50	1,49	0,0025	0,00125	0,228	0,113	0,065	0,073	0,0365	0,113	0,0565	0,011
8	-	1,51	-	-	0,312	0,156	0,150	0,169	0,0845	0,120	0,060	0,010
9	-	1,56	-	-	0,367	0,1835	0,2675	0,282	0,141	0,099	0,0495	0,012
10	-	1,66	-	-	0,490	0,243	0,060	0,067	0,034	0,102	0,051	0,012
11	-	1,26	0,037	0,019	0,504	0,252	0,115	0,113	0,0565	0,252	0,126	0,074
12	-	1,27	0,04	0,020	0,544	0,272	0,250	0,3015	0,105	0,238	0,119	0,084
13	-	1,32	0,032	0,016	0,624	0,312	0,060	0,067	0,034	0,255	0,127	0,063
14	-	1,38	0,0375	0,019	0,722	0,361	0,250	0,3015	0,105	0,211	0,105	0,088

COMPOSITION DU BAIN APRES LE 2^{ème} LAVAGE D'UNE 1/2 HEURE

7	50cc	1,95	0,00125	0,00065	0,077	0,038	0,030	0,038	0,019	0,077	0,038	0,016
8	-	2	-	-	0,082	0,041	0,010	0,011	0,0055	0,044	0,022	0,028
9	-	2,04	-	-	0,085	0,0425	0,0475	0,056	0,028	0,075	0,037	0,016
10	-	2,04	-	-	0,104	0,052	0,0375	0,042	0,021	0,048	0,024	0,026
11	-	1,73	0,0025	0,00125	0,128	0,064	0,025	0,028	0,014	0,128	0,064	0,019
12	-	1,73	-	-	0,140	0,070	0,045	0,053	0,0265	0,098	0,049	0,027
13	-	1,77	-	-	0,149	0,0745	0,045	0,053	0,0265	0,120	0,060	0,020
14	-	1,82	-	-	0,164	0,082	0,045	0,053	0,0265	0,110	0,055	0,022

SERIE II

TABLEAU 8

CALCUL DE ZrO_2
 SO_3

ESSAIS	ZrO_2 total dans les bains	ZrO_2 absorbé par la peau	SO_3 absorbé par la peau	ZrO_2 absorbé SO_3 absorbé	
				Pondéral	Moléculaire
7	0,027	0,973	0,792	1,23	0,80
8	0,029	0,970	0,794	1,225	0,795
9	0,041	0,958	0,762	1,25	0,81
10	0,049	0,951	0,742	1,27	0,825
11	0,293	1,707	1,269	1,34	0,87
12	0,366	1,634	1,19	1,36	0,88
13	0,392	1,607	1,20	1,33	0,86
14	0,480	1,520	1,34	1,28	0,83

TABLEAU 9

ANALYSE DES CUIRS

ESSAIS	Gonflement % de cuir sec	Indice de déshydrata- tion	Substance dermique % de cuir sec	Cendres ZrO_2 % de cuir sec	ZrO_2 pr. 100 gr. de collagène
7	139	1,44	73,5	14,6	19,8
8	134	1,49	74	14,7	19,9
9	121	1,65	74,5	13,7	18,4
10	117	1,71	72,5	14,2	19,6
11	105	1,90	61	20,15	33,0
12	104	1,92	62,2	20,2	32,5
13	101	1,98	61,5	19,9	32,4
14	102	1,96	63,7	19,4	30,5

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA BASIFICATION

Dans le chapitre précédent, nous avons effectué tous les essais avec des bains de tannage pour lesquels le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ était constant. L'influence de la variation de ce rapport a été à étudier.

Dans ce nouveau chapitre, nous envisagerons son accroissement par la basification des liqueurs de tannage.

- BASIFICATION DES SOLUTIONS DE SULFATE DE ZIRCONIUM :

Il faut remarquer que, par solution basique de sulfate de zirconium, nous n'entendons pas ici forcément une solution de sels basiques de zirconium, mais seulement une solution de sulfate de zirconium à laquelle a été additionnée une base, NaOH, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ bien du carbonate de sodium. Comme pour les liqueurs de chrome, nous les caractériserons par un indice de basicité, et nous avons adopté l'indice de Schorlemmer utilisé dans le cas des liqueurs de tannage au chrome.

- Mesure de l'indice Schorlemmer :

Cet indice représente la quantité d'oxyde de zirconium basique, c'est à dire à l'état $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dans un volume de liqueur correspondant à 100 parties d'oxyde de zirconium total.

Au point de vue analytique, on peut considérer la liqueur sel de zirconium comme constituée par du sel normal et une certaine quantité d'hydrate. L'oxyde de zirconium total contenu dans la liqueur sera donc la somme de ZrO_2 combiné à l'acide et ZrO_2 basique, d'où les notations :

$$\text{indice de basicité} = \frac{\text{ZrO}_2 \text{ basique} \times 100}{\text{ZrO}_2 \text{ total}}$$

$$\text{indice d'acidité} = \frac{\text{ZrO}_2 \text{ combiné} \times 100}{\text{ZrO}_2 \text{ total}}$$

$$\text{indice d'acidité} + \text{indice de basicité} = 100$$

La mesure de la basicité se ramène donc, comme dans le cas des liqueurs chromiques, au dosage de l'oxyde de zirconium total et de l'oxyde de zirconium combiné à l'acide; la basicité est donnée par la relation :

$$\text{I.B} = 100 - \frac{\text{ZrO}_2 \text{ combiné} \times 100}{\text{ZrO}_2 \text{ total}}$$

.....

Dosage de l'oxyde de zirconium total :

Il se fait aisément par précipitation de la zircone par l'ammoniaque et calcination au moufle à 900° jusqu'à poids constant.

Dosage de l'oxyde de zirconium combiné :

Nous avons envisagé la méthode de PROCTER et MAC CANDLISH (43) utilisée pour les liqueurs chromiques, et dans laquelle ils dosent l'acide combiné au chrome et calculent Cr_2O_3 combiné à partir de la formule du sel normal. C'est un dosage acidimétrique, basé sur l'hydrolyse totale du sel de chrome en milieu dilué, hydrolyse encore favorisée par l'action de la liqueur alcaline de dosage.

Comme dans le cas du zirconium il peut y avoir par hydrolyse formation de sels basiques insolubles, et que, d'autre part, la courbe de neutralisation nous a montré que par dosage à la soude jusqu'à virage à la phénolphthaléine (pH 8), nous n'obtenions pas la totalité de l'oxyde de zirconium contenu dans la liqueur, il était bon de nous assurer qu'à l'ébullition en milieu très dilué, nous obtenions bien jusqu'à l'obtention de l'hydrate.

M. FALINSKI (44) signale dans ses travaux qu'il faut être en milieu de concentration inférieure à 5 % de ZrO_2 pour obtenir à l'ébullition la précipitation totale du zirconium sous forme d'un gel gélatineux, vraisemblablement constitué d'hydroxyde de zirconium, mais renfermant une quantité encore appréciable d'acide sulfurique $0,5 \text{ SO}_3$ pour 1 ZrO_2 que seule l'électrodialyse enlève complètement.

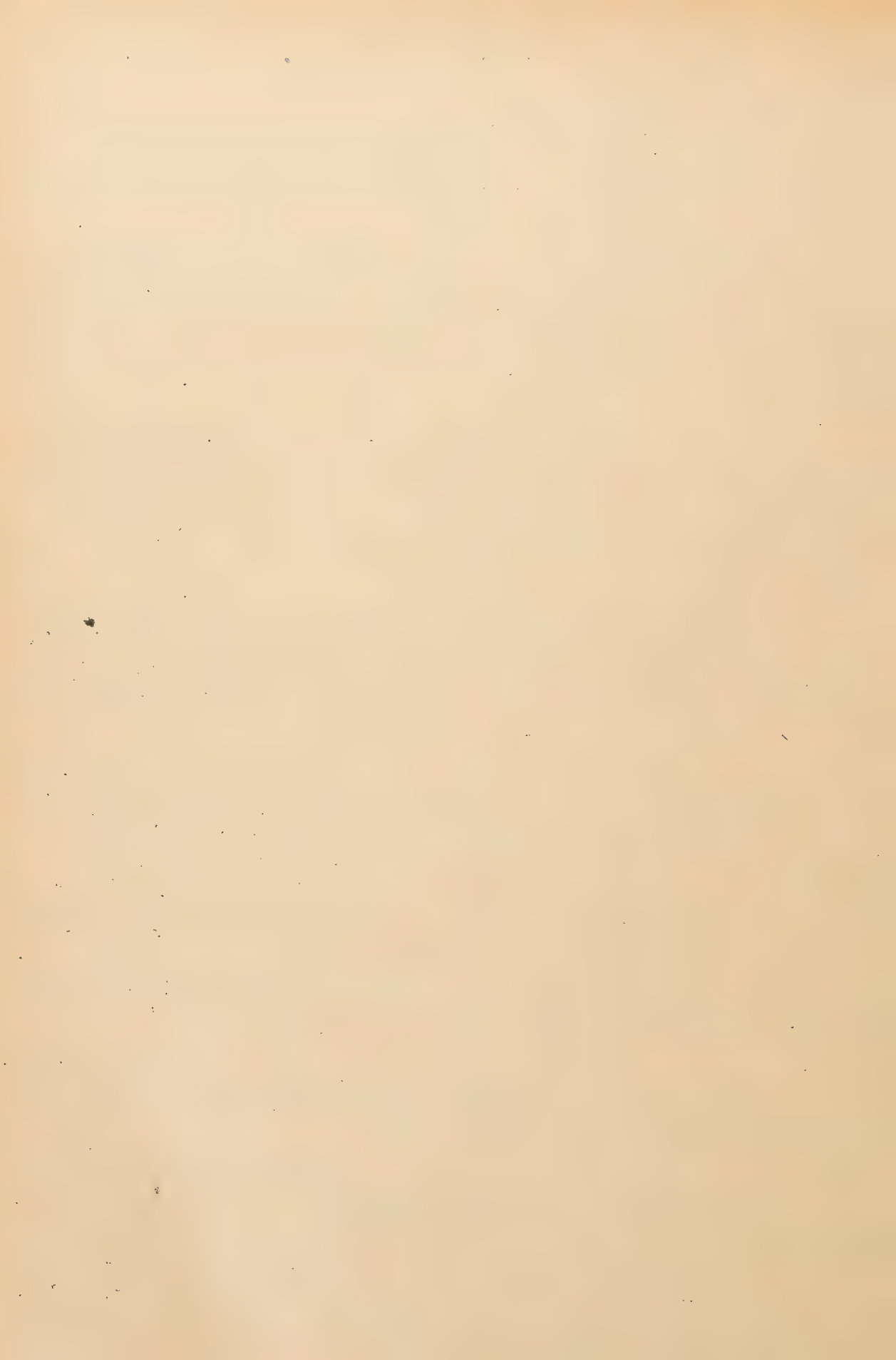
Nous avons effectué de nombreux essais pour voir si cet acide adsorbé peut être neutralisé par la soude à l'ébullition. Nous avons noté que dans le cas d'une telle dilution, si nous effectuons la neutralisation par la soude N/2 à l'ébullition, en présence de phénolphthaléine, et si nous arrêtons l'ébullition après l'avoir maintenue une minute après le virage de l'indicateur (coloration constante), le précipité déposé est coloré alors que la liqueur est incolore. Cette coloration n'est pas due à l'absorption de colorant car une goutte de phénolphthaléine ne fait pas virer la liqueur, alors que l'addition d'une goutte de soude la recolore ; il y a bien absorption de la soude par le précipité ; la soude neutralise ainsi l'acide qui peut être retenu par ce dernier.

Les chiffres trouvés pour des liqueurs de sulfate de zirconium pur de titre connu, nous ont donné la même teneur en SO_3 que le dosage direct par le chlorure de baryum.

Nous avons aussi préparé des liqueurs basifiées de 10° Sch., 30° Sch., 40° Sch., en calculant la quantité de soude à ajouter à partir de l'équation réactionnelle.



Pour tous ces essais, la valeur de l'indice Schorlemmer a été retrouvée par dosage, à 0,5 % près.



Ceci confirme bien le fait que, pour les solutions de sulfate de zirconium de concentration inférieure à 0,5 % de ZrO_2 , il y a hydrolyse totale à l'ébullition, cette hydrolyse étant favorisée par la liqueur alcaline de titrage. Par suite, nous pouvons doser l'acidité totale d'une solution de sulfate de zirconium par la méthode Procter et Mac Candlish.

Méthode opératoire :

Dans une capsule de porcelaine de 2 litres, on porte à ébullition une quantité de sulfate de zirconium correspondant à moins de 0,5 gr. de ZrO_2 , additionnée d'un litre d'eau distillée. On titre par la soude N/2 en présence de phénolphthaléine, en maintenant l'ébullition jusqu'à coloration persistante de 30 secondes. On fait un essai témoin avec la même quantité d'eau distillée seule. Par différence de ces deux titrages, on déduit la quantité de soude nécessaire pour neutraliser l'acidité de la solution de zirconium, et, par calcul, on obtient la teneur en ZrO_2 combiné comme indiqué ci-dessus haut.

- BASIFICATION DES SOLUTIONS - LEUR STABILITE -

Nous avons étudié successivement la basification des solutions de sulfate de zirconium, à l'aide de soude, de carbonate de sodium et de zircone hydraté, pour des basicités croissantes de 10 à 100° Sch. Tous ces essais ont été effectués sur une quantité de solution de sulfate de zirconium à 15 %, correspondant à 2,5 gr de ZrO_2 ; après l'addition du basifiant, tous les essais ont été amenés à 100 cm³. On a ainsi des solutions à la concentration habituellement utilisée pour les bains de tannage.

La basification à la soude a été effectuée à l'aide de soude normale additionnée goutte à goutte à la solution de sulfate de zirconium à 15 %. Le précipité formé se dissout lentement. Pour la basicité 60° Sch, il ne se redissout qu'après une nuit de repos; il n'a pas été possible d'aller au-delà.

Pour la basification au carbonate de sodium, nous avons employé une solution de carbonate à 10 % de Na_2CO_3 ; le précipité formé se redissout beaucoup plus facilement, mais nous ne pouvons pousser la basification plus loin que 60-62° Sch.; une basification plus poussée provoque la formation d'un précipité insoluble.

La basification, soit à la soude, soit au carbonate de sodium, détermine la formation de quantités plus ou moins grandes de sulfate de sodium. Pour compenser l'effet possible de la présence de ce sel sur la stabilité des liqueurs, nous avons effectué une série de basifications au carbonate de sodium, dans laquelle nous avons maintenu la concentration en Na_2SO_4 constante. Les essais de basification ne pouvant être poussés plus loin que 60° Sch., nous avons mis comme teneur en Na_2SO_4 celle d'une solution de sulfate de zirconium normalement basifiée à 60° Sch. Nous avons donc ajouté dans les autres solutions les quantités nécessaires de sulfate de sodium cristallisé (voir tableau 10).

.....

Dans une dernière série d'essais, nous avons effectué la basification avec de la zircone hydratée. Cette basification a été faite de manière à maintenir constante la concentration en ZrO_2 , soit 2,5 % (voir tableau 10 pour le calcul des quantités de ZrO_2 correspondant à la liqueur de sulfate et à la zircone hydratée).

Pour chaque essai, la zircone hydratée est obtenue par précipitation par l'ammoniaque, à partir de la quantité de solution oxychlorure de zirconium à 10 % correspondant au poids de ZrO_2 désiré; cette précipitation est suivie du lavage du précipité à l'eau chaude, jusqu'à élimination de l'ion chlore. Pour chaque essai, nous avons ajouté à la solution de sulfate de zirconium à 15 %, la quantité d'eau nécessaire pour amener le volume à 100 cm³, compte-tenu du volume de zircone hydratée. La dissolution de la zircone dans la solution de sulfate ne se fait pas à froid; nous avons été obligés de chauffer jusqu'à obtention de la dissolution. Pour les essais à 50 et 60° Sch., il a fallu attendre l'ébullition et même maintenir quelques minutes. Pour des basicités supérieures à 60°, n'y a plus de dissolution, même à l'ébullition très prolongée.

La stabilité de ces diverses séries d'essais a été considérée dans le tableau 11.

Nous voyons que, jusqu'à 60° Sch., il y a formation d'un dépôt bien cristallisé, sauf pour l'essai à 60° Sch. basifié à la zircone, qui devient opalescent. Il semble que la formation de ces cristaux n'ait pas d'influence sur la basicité, mais que l'augmentation de la teneur en sulfate de sodium en retarde l'apparition. L'étude de ces cristaux a été faite d'abord au microscope; elle nous a permis de noter les différences suivantes :

1°/ La solution de sulfate de zirconium pur, 0° Sch., et les solutions basifiées à la zircone, présentent des cristaux sous forme d'aiguilles prismatiques, vraisemblablement monocliniques (Cliché 1); ils correspondent à la description qu'à déjà donnée FALINSKI pour les cristaux obtenus par vieillissement de solutions moyennement concentrées de sulfate de zirconium pur et auxquels elle attribue la formule $7 ZrO_2 \cdot 5 SO_3 \cdot 30 H_2O$.

2°/ Les solutions basifiées à la soude et au carbonate de sodium présentent des cristaux de même aspect que ceux de la solution de sulfate de zirconium, additionnée de sulfate de sodium et de basicité 0° Sch. Ce sont des cristaux rhomboédriques hexagonaux (Cliché II); ils sont beaucoup plus gros que les premiers; ceux représentés sur le cliché sont parmi les plus petits obtenus, tandis que les cristaux I photographiés sont parmi les plus gros.

Après assorage et lavage à l'alcool à 95°, ces cristaux ont été analysés; les résultats figurent dans le tableau 12.

Ils confirment, pour les cristaux en forme d'aiguille, la formule de FALINSKI $7 ZrO_2 \cdot 5 SO_3 \cdot 29 H_2O \pm 0,5$, et donnent, pour les cristaux hexagonaux la formule :

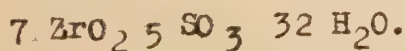


TABLEAU 10

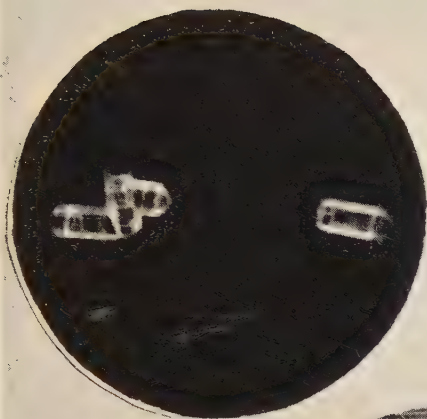
BASIFICATION N

Basicité en degrés schorlemmer	Soude		Na ₂ CO ₃		Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SO ₄ constant		Zircon hydraté	
	ZrO ₂	NaOH	ZrO ₂	CO ₃ Na ₂ à 10 %	Na ₂ SO ₄ provenant de la basification	Na ₂ SO ₄ Additionné	ZrO ₂ basique	ZrO ₂ COMBINE à SO ₃
0	2,5 gr	0 cm ³	2,5 gr	0 cm ³	0 gr	3,456 gr	0 gr	2,5 gr
10	-	8,11	-	4,3	0,576	2,880	0,25	2,25
20	-	16,23	-	8,6	1,152	2,304	0,50	2,00
30	-	24,34	-	12,9	1,728	1,728	0,75	1,75
40	-	32,46	-	17,2	2,304	1,152	1,00	1,50
50	-	40,57	-	21,5	2,820	0,576	1,25	1,25
60	-	48,68	-	25,8	3,456	0	1,50	1,00

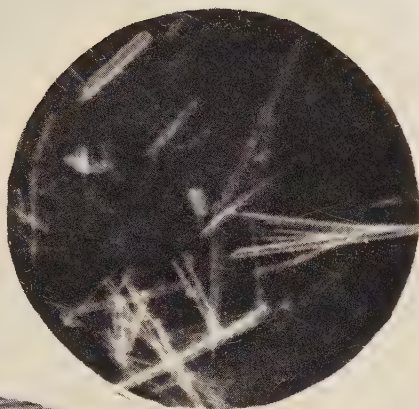
TABLEAU 11

STABILITE DES LIQUEURS BASIFIEES

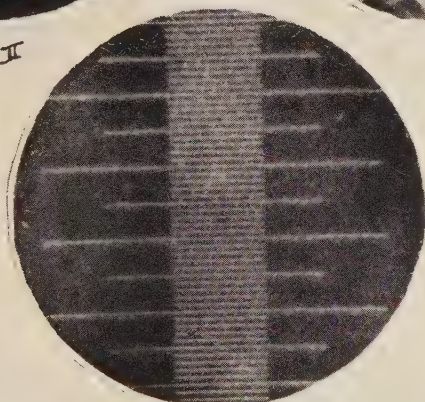
BASICITE	SOUDE		Na ₂ CO ₃		Na ₂ CO ₃ +Na ₂ SO ₄ constant		ZIRCON HYDRATEE	
	10 jours-cristaux	I	10 jours-cristaux	I	28 jours-cristaux	II	10 jours-cristaux	I
0	6	II	-	II	22	II	10	II
10	-	II	-	II	28	II	13	II
20	-	II	-	II	22	II	10	II
30	-	II	-	II	28	II	13	II
40	-	II	-	II	22	II	13	II
50	-	II	-	II	28	II	13	II
60	-	II	-	II	52	II	1	II
65	précipité	précipité	précipité	précipité	précipité	précipité	-	opalescent insoluble



CLICHÉ II



CLICHÉ I



ECHELLE EN μ

ANALYSE DES CRISTAUX

BASICITE	ZrO ₂	SO ₃ combiné à ZrO ₂ %	Na ₂ SO ₄	CALCULS EFFECTUES POUR LE SEL SANS Na ₂ SO ₄		
	%		%	ZrO ₂ %	SO ₃ %	H ₂ O %
BASIFICATION A LA SOUDE						
0°Sch.	48,3	22,3		48,3	22,3	29,4
10	45,7	21,3	2	46,6	21,7	31,7
20	46	21,4	1,6	46,8	21,7	31,5
30	45,8	21,18	2,4	47,1	21,6	31,3
40	46	21,35	2,9	47,0	22	31
50	45,5	21,1	2,8	46,8	21,8	31,4
BASIFICATION AU CARBONATE :						
10	46,4	21,5	1,2	46,9	21,8	31,3
20	45,8	21,4	1,9	46,75	21,8	31,45
30	45,5	21,2	2,2	46,5	21,7	31,8
40	45,6	21,1	2,6	46,8	21,7	31,5
50	45,3	21,1	2,8	46,6	21,7	31,7
60	45,3	21	3,2	46,8	21,7	31,5
BASIFICATION AU CARBONATE DE SODIUM (Na ₂ SO ₄ constant)						
0	45,8	21	2,8	47,1	21,6	31,3
10	45,8	21,1	2,8	47,1	21,7	31,2
20	45,8	21	2,7	47	21,6	31,4
30	45,4	21,2	3	46,8	21,9	31,3
40	45,3	21,15	3,2	46,8	21,9	31,3
50	45,3	21,3	3,1	46,7	22	31,2
60	45,4	21	3,2	46,9	21,7	31,4
BASIFICATION A LA ZIRCONÉ :						
10	48,1	22,2		48,1	22,2	29,7
20	48	22,1		48	22,1	29,9
30	48	22		48	22	30
40	48,3	22,4		48,3	22,4	29,3

Ces cristaux ne diffèrent donc entre eux que par le nombre de leurs molécules d'eau, et leur formation est indépendante de la basicité de la liqueur. (Une étude de ces cristaux a été faite dans la première partie de ce travail, page 45).

I - TANNAGE AU SULFATE DE ZIRCONIUM A DIVERSES BASICITES :

Parallèlement à l'étude de la stabilité des liqueurs, nous avons effectué des essais de tannage avec des solutions de basicité croissante de 10° Sch. en 10° Sch., pour lesquelles la teneur en Na_2SO_4 était constante.

Toutes ces solutions ont été préparées à partir d'une solution à 15 ° de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, que nous avons basifiée au carbonate de sodium (basification la plus aisée à réaliser). Le sulfate de sodium était additionné sous forme de cristaux.

Les essais de tannage ont été effectués sur copeaux de peau, suivant notre mode opératoire habituel, à raison de 5 % de ZrO_2 , calculé sur le poids de peau en tripe (tableau 13) - série III.

L'essai à 60° Sch a floculé presque immédiatement. Comme précédemment, nous avons dosé Na_2SO_4 , ZrO_2 , SO_3 libre ou combiné à ZrO_2 dans les bains résiduaire et de lavage, et effectué l'analyse des cuirs.

L'étude de la mesure de la basicité nous a permis d'apporter une modification dans le dosage de l'acide sulfurique libre ou combiné au zirconium dans les bains : nous l'avons dosé par la soude N/10 à l'ébullition, en milieu très dilué. Outre sa rapidité, cette détermination présente l'avantage de permettre d'obtenir le chiffre d'acide intervenant pour le calcul du rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$.

Tous les résultats ont été consignés dans les tableaux 4 - 15 - 16 et sur la figure 16 .

Nous avons noté que :

1°/ La fixation du zirconium par la peau croît légèrement avec la basicité jusqu'à basicité 30° Sch., pour s'abaisser rapidement ensuite.

2°/ c'est également pour la basicité 30 que nous avons un minimum de gonflement (indice de déshydratation le plus fort).

3°/ Tandis que nous avons fait varier la basicité des liqueurs de tannage de 0° Sch. à 50° Sch., et par suite le rapport pondéral $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ de 0,77 à 1,54 et le rapport moléculaire de 0,5 à 1,

le rapport, calculé pour le cuir à sa sortie de bain de tannage varie de 1,28 à 1,54 pour le rapport pondéral, et de 0,835 à 1 pour le rapport moléculaire, ce qui correspond sensiblement aux basicités 40° Sch. et 50° Sch. ; il varie donc peu.

SERIE III

TABEAU 13

COMPOSITION DU BAIN INITIAL DE TANNAGE

Essais	Basicité	Volume	pH	ZrO ₂ % du poids de la peau	ZrO ₂ total	SO ₃ Combiné à Zr total	SO ₃ de Na ₂ SO ₄ total	ZrO ₂ SO ₃	
								Pondéral	Moléculaire
15	0	40 cm ³	0,98	5 %	1 gr	1,300	0,77	0,77	0,5
16	10	-	1,03	-	-	1,170	-	0,85	0,55
17	20	-	1,15	-	-	1,040	-	0,96	0,625
18	30	-	1,30	-	-	0,910	-	1,10	0,715
19	40	-	1,49	-	-	0,780	-	1,28	0,835
20	50	-	1,68	-	-	0,650	-	1,54	1
21	60	-	2,24	-	-	0,520	-	1,92	1,25

Essais	Basicité en de- grès Schor- lemmer	Volume	pH	ZrO ₂		SO ₃ total		SO ₃ combiné à Zr		SO ₃ de Na ₂ SO ₄		ZrO ₂ SO ₃ pondéral
				%	total	%	total	%	total	%	total	
15	0°Sch	47cm ³	1,24	0,085	0,041	2,510	1,179	1,13	0,531	1,38	0,648	0,069
16	10	46	1,45	0,072	0,033	2,275	1,042	0,925	0,426	1,35	0,621	0,077
17	20	44	1,51	0,060	0,026	2,065	0,908	0,70	0,308	1,365	0,601	0,078
18	30	45	1,70	0,040	0,018	1,845	0,830	0,48	0,216	1,365	0,614	0,085
19	40	43	1,96	0,065	0,028	1,68	0,722	0,29	0,310	1,388	0,597	0,223
20	50	43	2,30	0,36	0,162	1,635	0,735	0,25	0,330	1,383	0,623	1,43
COMPOSITION DU BAIN DU PREMIER LAVAGE après 1/2 heure de lavage :												
15	0	50cm ³	1,76	0,0025	0,00125	0,479	0,239	0,228	0,114	0,251	0,125	0,011
16	10	50	1,81	-	-	0,398	0,199	0,178	0,089	0,220	0,110	0,014
17	20	50	1,85	-	-	0,386	0,193	0,128	0,064	0,258	0,129	0,019
18	30	50	1,97	-	-	0,359	0,179	0,110	0,055	0,249	0,124	0,022
19	40	50	2,17	-	-	0,306	0,151	0,080	0,040	0,222	0,111	0,031
20	50	50	2,34	0,005	0,0025	0,252	0,126	0,058	0,029	0,194	0,097	0,086
COMPOSITION DU BAIN DU SECOND LAVAGE après 1/2 heure de lavage												
15	50	50	1,97	0	0	0,106	0,053	0,068	0,034	0,038	0,019	
16	10	50	2,00	-	-	0,094	0,047	0,056	0,028	0,038	0,019	
17	20	50	2,02	-	-	0,093	0,046	0,052	0,026	0,041	0,020	
18	30	50	2,03	-	-	0,093	0,046	0,042	0,021	0,051	0,025	
19	40	50	2,26	-	-	0,082	0,041	0,038	0,019	0,044	0,022	
20	50	50	2,43	-	-	0,062	0,031	0,024	0,012	0,038	0,019	

SERIE III

TABLEAU 15

CALCUL $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$

ESSAIS	ZrO ₂ total dans les bains	ZrO ₂ absorbé par la peau	SO ₃ absorbé par la peau	ZrO ₂ absorbé SO ₃ absorbé	
				Pondéral	Moléculaire
15	0,043	0,957	0,750	1,28	0,830
16	0,034	0,965	0,726	1,33	0,865
17	0,028	0,972	0,715	1,36	0,885
18	0,019	0,980	0,680	1,44	0,936
19	0,028	0,972	0,650	1,49	0,970
20	0,163	0,836	0,536	1,56	1,015

TABLEAU 16

ANALYSE DES CUIRS

ESSAIS	Gonfle- ment%de cuir sec	Indice de dé- shydra- tation	Substan- ce der- mique % de cuir sec	Cendres ZrO ₂ % de cuir sec	SO ₃ % de cuir sec	ZrO ₂ pr 100 gr. de col. lagène	SO ₃ pr 100 gr. colla- gène.
15	138	1,45	74	14,35	9,48	19,4	12,8
16	136	1,47	74,5	14,45	9,29	19,42	12,55
17	133	1,50	74,5	14,9	9,56	20,--	12,85
18	130	1,54	74	15,2	9,58	20,5	12,95
19	137	1,46	74	13,65	9	18,5	12,15
20	147	1,36	76,2	11,65	8,46	15,3	11,1

Fig. 16

ESSAIS DE BASIFICATION

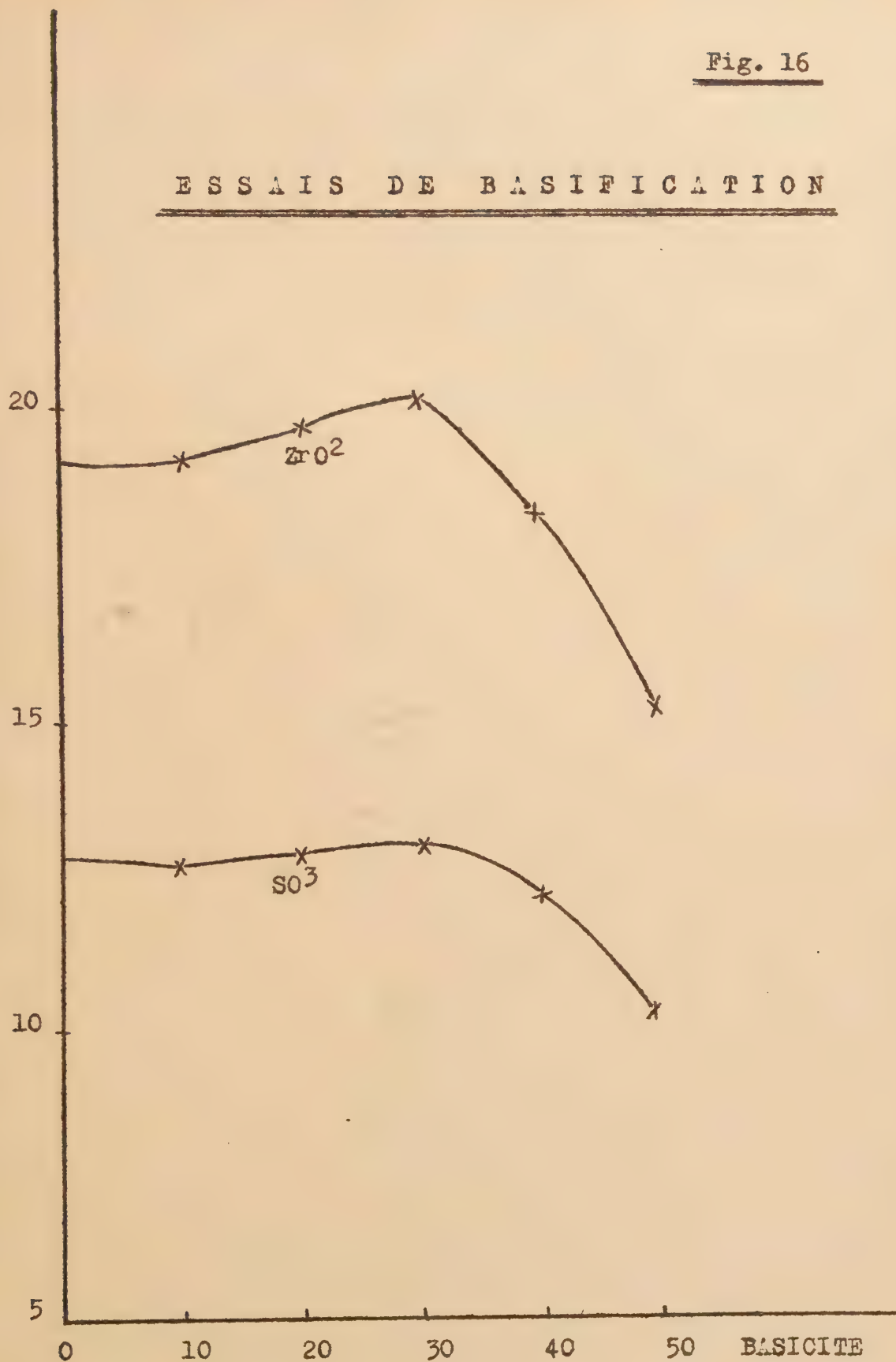
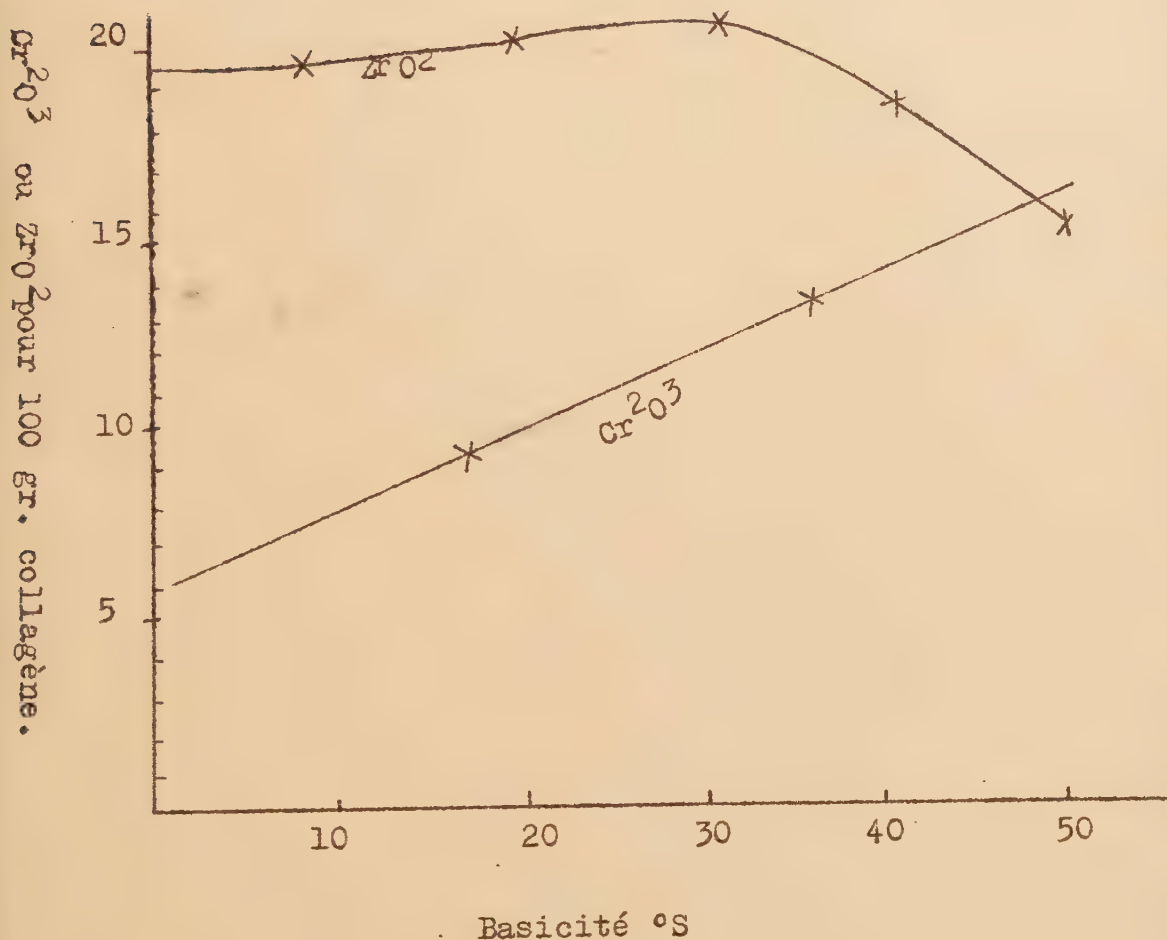


Fig. 17

COMPARAISON DE L'INFLUENCE DE LA BASICITE SUR LES TANNAGES
AU CHROME ET AU ZIRCONIUM

Quantité de Cr^{203} ou ZrO^2 fixée



- Cr^{203} - tannage avec une solution à 23 gr Cr^{203} par litre = 0,15 mol.
 Gustavson. Hand der Gerber II Band 2 teil p.182
- ZrO^2 - Tannage avec une solution à 25 gr. ZrO^2 par litre = 0,2 mol.

Un fait est à noter pour la basicité 50° Sch. : alors que le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ a été trouvé sensiblement le même dans le bain de tannage et dans la peau, c'est pour cette valeur que la fixation a été la plus faible. Il semble qu'à partir de basicité 40° Sch., nous ayons en présence d'autres phénomènes de tannage.

4°/ Le cuir, analysé après 2 lavages à l'eau, renferme sensiblement la même teneur en ions SO_3 . L'avantage de la basification point de vue d'une moindre neutralisation ultérieure n'est donc pas à envisager.

Si nous regardons parallèlement l'influence de la basicité sur le tannage au chrome et le tannage au zirconium (figure 17) nous voyons que son influence, très grande dans le cas du cuir au chrome, est faible pour le tannage au zirconium pour les basicités à 40° Sch. et que la variation de concentration en ions SO_4 du bain, tant qu'elle reste supérieure à celle précédemment déterminée pour le complexe fixé (série I, page 49) ne modifie pas le tannage.

Dans le cas du sulfate chromique, la fixation de Cr_2O_3 croît constamment à mesure que la basicité augmente, tandis que dans le cas du sulfate de zirconium on observe un maximum très net à la basicité 30.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE L'ACIDIFICATION

Nous avons vu l'influence de la basification des liqueurs de tannage, nous étudierons maintenant l'influence de l'acidification :

soit acidification préalable de la peau (picklage)

soit acidification du bain de tannage

- ESSAIS AVEC PICKLAGE DE LA PEAU -

Nous avons utilisé un picklage à l'acide sulfurique et au sulfate de sodium, qui fait varier le pH de la peau avant tannage et introduit des ions SO_4 supplémentaires.

Le picklage a été le suivant :

H_2SO_4 2 %

Na_2SO_4 cristallisé 20 %

Volume total du bain 200 %

Ces poids étant entendus % de peau en tripe.

Les essais ont été effectués sur les mêmes quantités de copeaux de peaux que précédemment. Le picklage a duré 48 heures. Le bain résiduaire a été recueilli et analysé. A cet effet nous avons égoutté les copeaux picklés de façon à éliminer, de chaque essai, une quantité de bain identique, soit 40 cm³. De cette façon il reste très sensiblement dans la peau de chaque essai la même quantité d'acide sulfurique, apportée par le picklage.

Dans le bain résiduaire du picklage éliminé, nous avons osé :

l'acide sulfurique libre par titrage au moyen de la soude N/5
le sulfate de sodium par évaporation et calcination.

.....

TABLEAU 17

SERIE IV

COMPOSITION DU BAIN DE PICKLAGE

ESSAIS	BAIN INITIAL		BAIN RESIDUAIRE		
	SO ₃ Total	Na ₂ SO ₄ Total	SO ₃ Total	Na ₂ SO ₄ Total	pH
22	0,328	1,828	0,094	1,368	1,88
23	-	-	0,091	1,418	1,87
24	-	-	0,083	1,286	1,89
25	-	-	0,091	1,416	1,87

Les essais de tannage ont été ensuite effectués sur cette peau picklée, avec 5, 7,5, 10, 12,5 % d'oxyde de zirconium (du poids peau en tripe) selon le mode opératoire habituel (tableau 18) et les bains résiduels de tannage et de lavage ainsi que les cuirs, ont été analysés -tableaux 19 et 20).

Le rapport ZrO_2 a été calculé pour la totalité d'oxyde de zirconium et d'acide SO_3 sulfurique libre ou combiné au zirconium d'une part, et d'autre part en déduisant la quantité de SO_3 absorbée pendant le picklage. On a dans ce dernier cas le rapport ZrO_2 absorbé venant du sel de zirconium de tannage très légèrement SO_3 entaché d'erreur du fait de l'acide retenu par capillarité et non entièrement éliminé au cours de l'essorage (mais erreur d'une valeur très faible puisque nous avons pratiquement récupéré la même quantité de sel de picklage) tableau 20.

Nous voyons que le picklage préalable à pH 1,9 provoque légère diminution dans le taux de zircone fixée, de l'ordre de 1% calculé sur le taux absorbé par 100 gr. de collagène en se rapportant aux essais de la série I (p. 49) comme termes de comparaison.

Le rapport ZrO_2 total absorbé est nettement diminué par suite d'une fixation SO_3 plus importante d'acide sulfurique, tandis que le rapport ZrO_2 calculé en ne tenant compte que des ions sulfates venant du SO_3 bain de tannage reste sensiblement le même que dans le cas d'un tannage sans picklage ou est légèrement augmenté. Dans les deux cas il semble rester constant pour les différentes concentrations d'oxyde de zirconium mises en jeu, compte tenu des erreurs mentionnées plus haut.

.....



ESSAIS	ZrO ₂ % du poids de peau	ZrO ₂ TOTAL	SO ₃ de Zr(SO ₄) ₂ total	SO ₃ libre provenant du bain de picklage	SO ₃ Total picklage et combiné A ZrO ₂	Na ₂ SO ₄ Total provenant du bain de picklage	pH
22	5	1	1,30	0,233	1,533	0,460	0,86
23	7,5	1,5	1,95	0,237	2,187	0,410	0,75
24	10	2	2,6	0,245	2,845	0,542	0,56
25	12,5	2,5	3,25	0,237	3,487	0,408	0,52

CALCUL $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$

ESSAIS	ZrO ₂ total dans les bains	ZrO ₂ absorbé par la peau	SO ₃ absorbé par la peau	ZrO ₂ ABSORBE		Zr ₂ ABSORBE	
				SO ₃ ABSORBE TOTAL	Moléculaire	SO ₃ absorbé de Zr(SO ₄) ₂	Moléculaire
22	0,060	0,939	0,87	1,18	0,76	1,45	0,04
23	0,164	1,33	1,33	1	0,65	1,22	0,795
24	0,316	1,68	1,44	1,17	0,76	1,42	0,92
25	0,653	1,85	1,62	1,13	0,73	1,33	0,86

ANALYSE DES CUIRS

ESSAIS	Gonflement % de cuir sec	Indice de déshydratation	Substance dermique %cuir sec	Cendres ZrO ₂ % cuir sec	ZrO ₂ POUR 100G collagène
22	156	1,28	72,9	13,75	18,9
23	135	1,48	66,5	17,5	26,3
24	128	1,56	61,5	22,2	34,5
25	120	1,67	59,5	22	37

TABLEAU 19

SÉRIE IV

COMPOSITION DU BAIN RESIDUAIRE

ESSAIS	VOLUME	pH	ZrO2		SO3		Na2 SO4		SO3 DE Na2SO4		SO3 libre ou combiné à Zr		ZrO2 SO3 2	
			%	Total	%	Total	total	%	Total	%	Total	Pondéral		
22	39	0,84	0,13	0,051	1,89	0,738	0,335	0,485	0,184	1,40	0,549	0,092		
23	38,5	0,88	0,40	0,157	2,79	1,075	0,485	0,710	0,273	2,08	0,806	0,193		
24	40	0,65	0,68	0,282	3,61	1,44	0,408	0,564	0,225	3,05	1,215	0,223		
25	40	0,62	1,48	0,592	4,68	1,873	0,324	0,456	0,182	4,23	1,691	0,350		

COMPOSITION DU BAIN DU PREMIER LAVAGE (après 1/2 heure de lavage)

22	50	1,25	0,017	0,0085	0,524	0,262	0,090	0,102	0,051	0,422	0,211	0,040
23	-	1,16	0,012	0,006	0,662	0,331	0,108	0,122	0,061	0,540	0,270	0,022
24	-	1,07	0,06	0,03	0,798	0,399	0,110	0,128	0,064	0,670	0,335	0,089
25	-	0,96	0,11	0,055	0,960	0,483	0,105	0,118	0,059	0,840	0,420	0,139

COMPOSITION DU BAIN DU DEUXIEME LAVAGE (après 1/2 heure de lavage)

22	50	1,78	0,0025	0,0012	0,115	0,057	0,025	0,0028	0,0014	0,112	0,056	0,022
23	-	1,60	0,0025	0,0012	0,172	0,086	0,030	0,0033	0,0016	0,169	0,0845	0,015
24	-	1,53	0,0075	0,0037	0,208	0,104	0,025	0,0028	0,0014	0,205	0,102	0,036
25	-	1,48	0,0125	0,0062	0,245	0,122	0,025	0,0028	0,0014	0,242	0,121	0,051

SERIE V

Comme la quantité d'acide sulfurique fixé préalablement la peau ne semblait pas influencer le rapport $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ absorbé venant du bain de tannage, mais diminuait SO_3 cependant quantité de ZrO_2 fixée, dans une deuxième série d'essais nous avons effectué un picklage de la peau à saturation pour voir si dans ces conditions, le rapport $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ reste toujours constant et à quelle proportion la quantité de ZrO_2 fixée est diminuée...

Les travaux de Mc LANGHIN et ADAM indiquent une saturation la peau avec une teneur de 9,5 % H_2SO_4 lorsqu'on la traite avec l'acide sulfurique à raison de 25 % du poids du collagène; le volume de picklage étant de 1000 cm³ pour 100 gr. de collagène. Comme le pH du bain résiduaire dans les travaux de ces auteurs est encore 0,75, nous avons effectué des essais à une saturation en acide sulfurique élevée de manière à avoir un pH de bain résiduaire de picklage nettement inférieur à celui du tannage au zirconium. Dans ces conditions, la peau doit donc renfermer une quantité d'acide sulfurique "libre" correspondant à la saturation et une certaine quantité d'acide sulfurique retenu seulement physiquement.

Nous avons effectué deux essais sur 5 gr. de collagène, les bains de picklage ont été les suivants :

essais	26	40 cm ³	H_2SO_4	N x 1,02 + 20 cm ³ eau
-	27	100 cm ³	H_2SO_4	N x 1,02

La durée du picklage a été d'une demi journée sous agitation, plus la nuit au repos.

Les copeaux de peau ont été essorés sur buchner et le bain de picklage recueilli et analysé (tableau 22). La peau a été ensuite tannée comme habituellement à raison de 5 % de ZrO_2 . Un essai témoin a été tanné en même temps (tableau 23).

Les bains résiduaires de tannage et de lavage ont été recueillis et analysés, de même que les cuirs (tableaux 24 et 26).

Comme précédemment (voir page 58) nous calculons les ions SO_4 résiduaires et en prenant comme SO_3 total mis en jeu les ions SO_4 apportés par la peau après picklage et les ions SO_4 de la solution de tannage, nous en déduisons SO_3 total absorbé.

Ces ions SO_4 sont constitués, d'une part de l'acide lié à la peau par le picklage, d'autre part des ions SO_4 provenant du tannage.

D'après Mc LANGHIN et ADAM (46) la quantité d'acide sulfurique que peut fixer la peau à saturation comme nous l'avons vue est de 9,5 % de $SO_4 H_2$ du poids de collagène à pH 0,7. D'après THEIS et JACOBY (47) elle est de 1,1 mill. équivalent par gr. de collagène pour les valeurs de pH < 1 ; nous admettons cette dernière valeur, plus forte. Comme le tannage a été effectué sur 5 gr. de collagène

ESSAIS	BAIN INITIAL			BAIN RESIDUAIRE			SO ₃ absorbé par la peau
	Volume	pH	SO ₃ total	Volume	pH	SO ₃ total	
26	60cm ³	0,46	1,632gr	52 cm ³	0,64	0,934gr	0,698gr
27	100cm ³	0,27	4,080	96 cm ³	0,35	3,181	0,899

COMPOSITION DU BAIN DE TANNAGE ET DE LA PEAU

TABLEAU 23

ESSAIS	ZrO ₂ % du poids de la peau	ZrO ₂ Total	SO ₃ de Zr(SO ₄) ₂ total	SO ₃ pro- venant du bain de picklage	SO ₃ total	pH
26	5 %	1 Gr.	1,30 Gr	0,698	1,998	0,80
27	-	-	-	0,899	2,199	-
28	-	-	-	-	-	-

COMPOSITION DU BAIN RESIDUAIRE

TABLEAU 24

ESSAIS	Volume	pH	ZrO ₂		SO ₃		ZrO ₂ SO ₃ Pondéral
			%	Total	%	Total	
26	38	0,62	0,19	0,072	2,20	0,835	0,095
27	38	0,52	0,23	0,087	2,46	0,935	0,093
28	39	0,90	0,05	0,0195	1,25	0,487	0,040

COMPOSITION DU BAIN PREMIER LAVAGE (après 1/2 heure de lavage)

26	50	1	0,0125	0,0065	0,60	0,30	0,021
27	-	0,80	0,010	0,005	0,66	0,33	0,015
28	-	1,23	0,005	0,0025	0,27	0,135	0,018

COMPOSITION DU BAIN DEUXIEME LAVAGE (après 1/2 heure de lavage)

26	50	1,33	0	0	0,192	0,096	
27	-	1,28	-	-	0,200	0,100	
28	-	1,73	-	-	0,073	0,0365	

SERIE V

LE CUIR ZrO_2
 SO_3

TABEAU 25

ESSAIS	ZrO_2 total dans les bains	ZrO_2 absorbé par la peau	SO_3 total absorbé par la peau	SO_3 lié à la peau par pickla- ge	SO_3 absorbé par la peau pendant tannage	ZrO_2 absorbé SO_3 absorbé	
						Pondéral	Molé- culaire
26	0,0785	0,921	1,172	0,440	0,732	1,26	0,82
27	0,092	0,907	1,212	(0,440	0,772	1,18	0,76
				(0,480	0,732	1,24	0,805
28	0,022	0,978	0,75	-	-	1,32	0,86

ANALYSE DES CUIRS

TABEAU 26

ESSAIS	Gonfle- ment %	Indice de déshydra- tation	Substan- ce der- mique % cuir sec	Cendres ZrO_2 % cuir sec	ZrO_2 p.100G. Colla- gène	SO_3 % cuir sec	SO_3 p.100G. Colla- gène
26	182	1,10	72,5	15,5	21,4	10,2	14,1
27	157	1,27	73,5	14,5	19,75	10,3	14,0
28	149	1,34	71,7	16	22,3	9,75	13,6

SERIE VI

COMPOSITION DU BAIN DE TANNAGE

TABEAU 27

ESSAIS	ZrO_2 % du poids de la peau	ZrO_2 total	SO_3 de $Zr(SO_4)_2$	SO_3 Addition- né	SO_3 total	pH
29	7,5 %	1,5 gr	1,95 gr	-	1,95	0,65
30	-	-	-	0,408	2,358	0,56
31	-	-	-	0,816	2,766	0,45

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Table 1

Table 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Table 3

Table 4

Table 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

se serait donc fixé sur la peau au cours du picklage

$$\frac{1,1 \times 80 \times 5}{1000} = 0,440 \text{ Gr. } \text{SO}_3$$

Par différence avec la quantité totale absorbée nous pouvons alors déduire les ions sulfates provenant du tannage et obtenir le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ absorbé au cours du tannage. (voir tableau 25)

SO_3

La valeur obtenue dans le cas de l'essai 26 est très voisine de 1,3, dans le cas de l'essai 27 elle est inférieure mais si nous extrapolons la courbe donnée par THEIS et JACOBY, nous voyons que la valeur obtenue pour un picklage à pH 0,35 serait voisine de 2 milli. équivalent par Gr. de collagène, et nous aurions alors pour SO_3 absorbé au cours du tannage $1,212 - 0,480 = 0,732$ et

$$\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3} = \frac{0,907}{0,732} = 1,24 \quad \text{valeur très voisine de celle de l'essai précédent.}$$

La fixation du zirconium n'est que peu diminuée et cette diminution peut être due à la modification purement physique de la peau, cette dernière dans ces essais étant très gonflée.

Nous pensons pouvoir admettre que la fixation massive d'acide sulfurique par la peau ne gêne pas la fixation du zirconium et semble pas modifier la valeur du rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ absorbé au cours du tannage.

Il est à noter qu'après 2 lavages, la teneur en SO_3 du cuir est peu différente pour les cuirs préalablement picklés et l'essai le moins.

- ESSAIS AVEC ACIDIFICATION DU BAIN DE TANNAGE -

L'acidification du bain de tannage a été faite avec de l'acide sulfurique de manière à ne pas introduire de nouveau cation.

Nous avons effectué 3 essais de tannage à raison de 7,5 % ZrO_2 et un volume de bain de 47 cm³ pour 5 gr. de collagène. Un essai servait de témoin, et dans les autres nous avons ajouté 10 et 20 cm³ de H_2SO_4 N X 1,02.

Les résultats de l'analyse des bains et des cuirs sont consignés dans les tableaux 28, 29 et 30. Ils montrent que l'acidification du bain ne favorise pas la fixation du zirconium et même diminue légèrement, tandis que la fixation de l'acide va en progressant, ce qui entraîne une diminution du rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ absorbé par la peau.

Comme dans le cas des essais avec acidification préalable de la peau le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ absorbé n'était pas modifié, nous pensons

.....

COMPOSITION DU BAIN RESIDUAIRE

TABLEAU 28

ESSAIS	VOLUME	pH	ZrO ₂		SO ₃		ZrO ₂ SO ₃ Pondéral
			%	total	%	total	
29	49	0,9	0,155	0,076	1,54	0,755	0,10
30	50	0,72	0,230	0,115	2,21	1,105	0,10
31	49,5	0,62	0,375	0,185	2,85	1,48	0,13

COMPOSITION DU BAIN DE PREMIER LAVAGE (après 1/2 h. de lavage)

29	50	1,27	0,0125	0,006	0,354	0,177	0,035
30	-	1,19	0,0225	0,011	0,514	0,257	0,043
31	-	0,92	0,03	0,015	0,622	0,311	0,047

COMPOSITION DU BAIN DE DEUXIEME LAVAGE (après 1/2 h. de lavage)

29	50	1,80	0,0025	0,0012	0,102	0,051	0,024
30	-	1,50	0,0025	0,0012	0,1435	0,072	0,017
31	-	1,38	0,005	0,0025	0,169	0,084	0,03

CALCUL $\frac{ZrO_2}{SO_3}$

TABLEAU 29

ESSAIS	ZrO ₂ total dans les bains	ZrO ₂ absorbé par la peau	SO ₃ absorbé par la peau	ZrO ₂ absorbé SO ₃ absorbé	
				Pondéral	Moléculaire
29	0,084	1,416	1,122	1,27	0,825
30	0,118	1,382	1,120	1,245	0,81
31	0,203	1,297	1,237	1,05	0,685

ANALYSE DES CUIRS

TABLEAU 30

ESSAIS	Gonflement % de cuir sec	Indice de déshy- dratation	Substance dérmiq. de cuir sec	Cendres ZrO ₂ % cuir sec	ZrO ₂ pour 100 gr. de collagène
29	132	1,51	66	19,3	29,2
30	125	1,60	67,2	18,8	28
31	125	1,60	69	17,8	25,8

avoir admettre que dans le cas de l'acidification du bain de tannage, la fixation du complexe du zirconium d'une part, et celle de l'acide sulfurique en excès d'autre part, sont deux phénomènes différents sans relation entre eux et que la diminution légère de fixation de zirconium peut être attribuée à la modification physique que subit la peau en milieu plus acide (gonflement).

En résumé l'acidification modifie peu le tannage, si on ne regarde que sous l'angle de la réaction chimique : peau - sel de zirconium.

Ce comportement du tannage au zirconium dans des conditions d'acidité croissante, le différencie nettement du tannage au chrome.

CHAPITRE VI

NEUTRALISATION DU CUIR AU ZIRCONIUM

Pour qu'un cuir conserve ses propriétés de souplesse et d'élasticité, il est nécessaire qu'il ne renferme qu'une très faible quantité d'acide (pH voisin de 5) sinon il devient cassant. La neutralisation de son acidité joue donc un grand rôle dans l'obtention d'un bon cuir, en particulier lorsque le tannage a été effectué en milieu très acide comme c'est le cas pour le zirconium.

La neutralisation de l'acidité d'un cuir au sortir du bain de tannage, se fait généralement par passage dans une solution légèrement alcaline.

Dans les essais précédents de tannage au zirconium, nous avons vu qu'au cours des lavages du cuir, de l'acide sulfurique s'éliminait en quantité importante. En même temps que l'étude de la neutralisation du cuir par les agents alcalins, il nous a paru intéressant de suivre également le comportement du cuir au cours de lavages à l'eau très prolongés et de voir jusqu'à quel point le cuir pouvait être ainsi neutralisé.

I - NEUTRALISATION DU CUIR PAR LES AGENTS ALCALINS de pH 2 à pH 10 -

Pour étudier la neutralisation à ses différents stades et voir son influence sur les propriétés du cuir, nous avons effectué différents essais de neutralisation à des pH variant de 2 à 10 pour le bain à l'équilibre et pour chacun nous avons examiné les cuirs obtenus.

Cette étude a été effectuée sur des copeaux de parchemin tannés dans une solution à 5 % de ZrO_2 (du poids de la peau) selon notre méthode habituelle. Afin d'éviter toute variation dans le tannage, la totalité des copeaux utilisés a été tannée dans le même bain, partagée après les 2 lavages à l'eau en parts de poids égaux, correspondant à 5 gr. de collagène, et placées chacune dans 50 cm³ d'eau.

Pour la neutralisation nous avons utilisé le bicarbonate de sodium pour les valeurs de pH inférieures à 5, et le carbonate de sodium pour les valeurs plus élevées. Ils étaient tous les deux ajoutés dans le bain par petites fractions à l'aide de solutions concentrées. La neutralisation a été suivie par des mesures de pH prises après un contact de 2 heures entre le cuir et la solution après chaque nouvelle addition d'agent alcalin. Elle a duré 2 jours. Le cuir est resté une nuit dans le bain puis a été essoré et le bain recueilli. Les copeaux ont été rincés 2 fois une demi heure avec 250 gr. d'eau et séchés.

Pour les essais de neutralisation à pH supérieur à 8,

.....

avons noté un très fort gonflement qui rend difficile l'essorage et le lavage.

Pour les bains résiduaire nous avons effectué une mesure pH et examiné leur réaction avec l'alizarine S, jusqu'à pH 8 nous avons obtenu une coloration jaune (absence de Zr), pour les valeurs supérieures une coloration rose (présence de Zr) et en même temps pour les derniers une précipitation au moment de l'addition de l'acide, notant la présence de substance peau dissoute dans les bains.

Sur les cuirs nous avons effectué les mesures de gonflement, résistance à l'hydrolyse, et les dosages de cendres zircone et ions sulfates; tous les résultats sont consignés dans le tableau A l'aide des valeurs obtenues nous avons construit les graphiques 6 - 7 - 8 - 9.

Nous avons ainsi pu noter que :

- 1°/ Les ions sulfates sont complètement éliminés à pH 6,2
- 2°/ Le pourcentage de cendres croît jusqu'à pH 7 pour diminuer rapidement à partir du pH 8.
- 3°/ Le pourcentage d'oxyde de zirconium dans le cuir subit la même variation.
- 4°/ On note la présence de sel de sodium dans les cendres en quantités croissantes à partir de pH 4.
- 5°/ La variation de la teneur en substance dermique du cuir peut être expliquée par le fait que jusqu'à pH 6 la quantité d'ion sulfate éliminé du cuir l'emporte sur l'augmentation légère en cendres, et la variation de substance dermique se traduit ainsi par une diminution; tandis que de pH 6 à pH 8 l'acide sulfurique étant complètement éliminé nous notons une diminution de substance dermique, suivie à partir de pH 8 d'une augmentation très rapide, la teneur en cendres diminuant fortement.
- 6°/ Les courbes cendres et ZrO_2 rapportés au cuir semblent indiquer une détannisation très nette à partir de pH 7,5 - 8. La courbe tracée à partir des teneurs en ZrO_2 rapportées à 100 Gr. de cuir démontre d'une manière encore plus apparente cette détannisation à partir de pH 7,5, la teneur en ZrO_2 s'abaissant alors, pour être restée constante jusqu'à ce pH.
- 7°/ Les courbes de gonflement et de résistance à l'hydrolyse indiquent un maximum de tannage pour un pH compris entre 4,5 et 5, ce qui est confirmé par l'aspect des copeaux de cuir. Il semble ainsi qu'une certaine quantité d'ions SO_4 soit nécessaire pour provoquer le tannage possédant les meilleures caractéristiques. Si nous nous reportons à la courbe de neutralisation de solution de sulfate de zirconium nous observons qu'à pH 5,5, la précipitation du sulfate basique de zirconium ($2ZrO_2SO_3$) est complète et que le rapport correspond à la basicité 75.

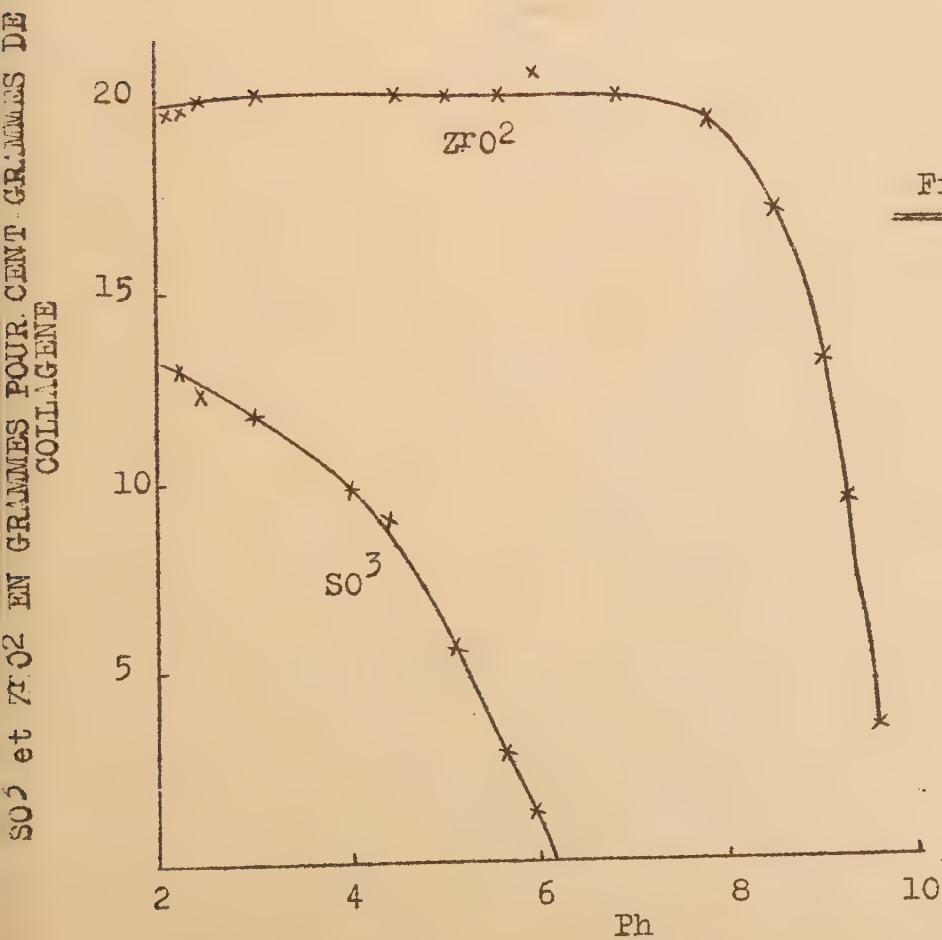
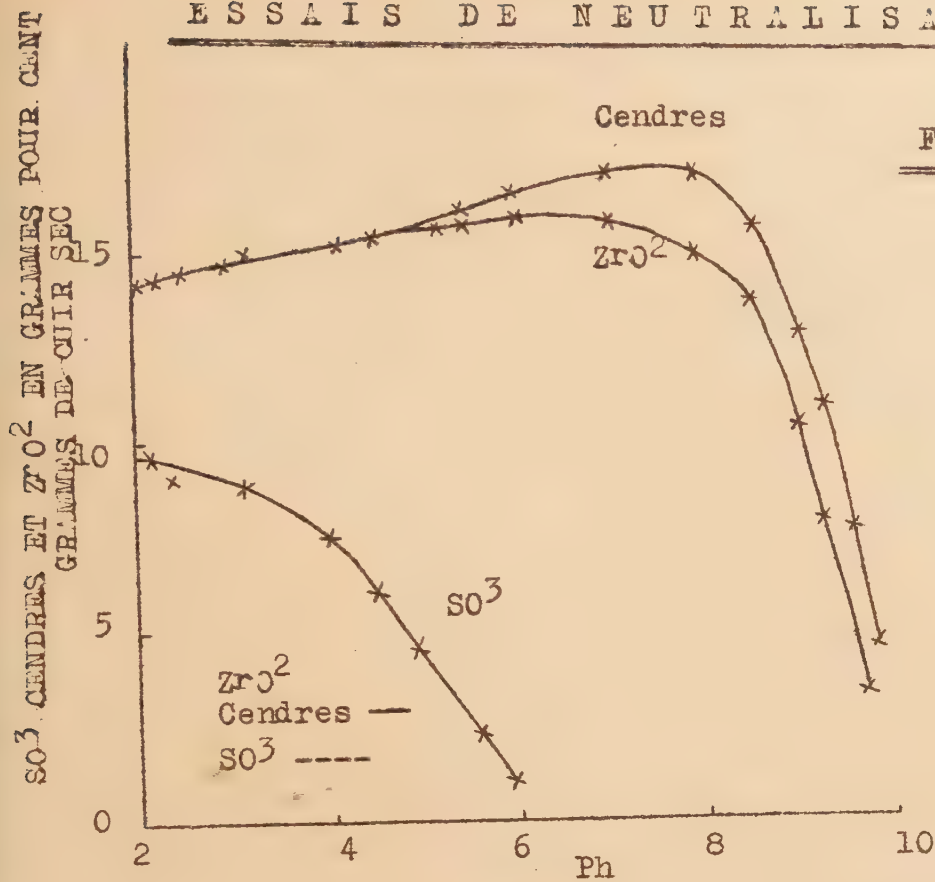
SERIE VII

TABLEAU 31

NEUTRALISATION DE pH 2 à pH 10 - ANALYSE DES CUIRS

ESSAIS	pH final bain de neutralisation	Gonflement	Indice de déshydratation	Substance Dermique % cuir sec	Résistance à l'hydrolyse		Cendres % cuir sec	ZrO ₂ % cuir sec	SO ₃ % cuir sec	ZrO ₂ % collagène	SO ₃ % collagène
					Subst. derm.	W.B. mique dissoute % de cuir sec					
32	2	164,5	1,22	72,8	52,6	27,7	14,3	14,3	9,6	19,65	13,2
33	2,26	162,5	1,23	72,7	53	27	14,4	14,4	9,55	19,85	13,15
34	2,44	161	1,24	72	51,8	28,5	14,5	14,5	8,93	20,15	12,40
35	3,15	156	1,28	74,2	48,4	34,3	15,1	15,1	8,86	20,4	11,92
36	4,08	149	1,34	75,5	42,7	43,8	15,26	15,2	7,42	20,15	9,85
37	4,5	148	1,35	76,4	30,7	60	15,5	15,4	6,95	20,15	9,1
38	4,95	161	1,24	77,4	21,7	72	15,6	15,6	4,45	20,2	5,75
39	5,47	166,5	1,20	78,4	45,8	41,8	16,25	15,7	2,36	20,05	3,01
40	6,0	173	1,155	78,5	48,8	37,6	16,7	15,3	1,18	20,8	1,50
41	6,97	189	1,06	77,8	60	22,8	17,3	16,7	0	20,35	
42	7,90	200	1,0	76,8	64,5	16	17,1	15,9	0	19,8	
43	8,5	207	0,965	79,8	68	13,5	15,99	13,8	0	17,3	
44	9,0	216,5	0,925	82	70,5	14	12,9	10,75	0	13,2	
45	9,25	220	0,91	87,8	80	8,9	11,2	8,05	0	9,15	
46	9,70	226	0,885	94,2	89,7	4,8	4,7	3,45	0	3,66	

ESSAIS DE NEUTRALISATION



ESSAIS DE NEUTRALISATION

Fig. 20

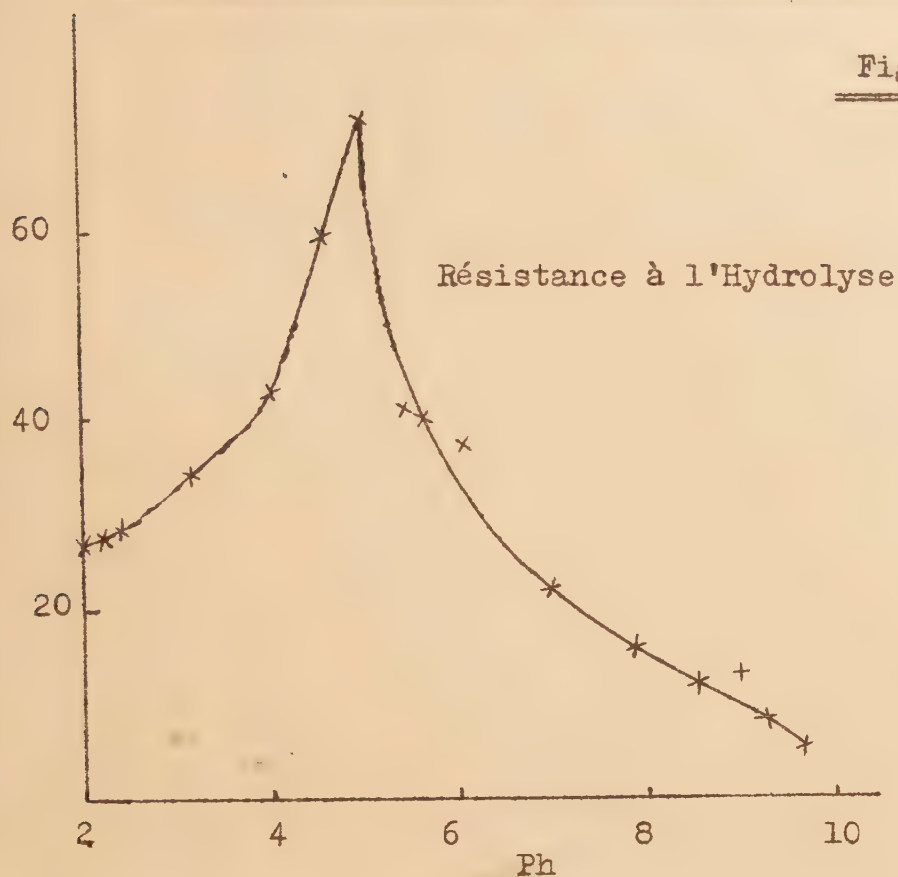
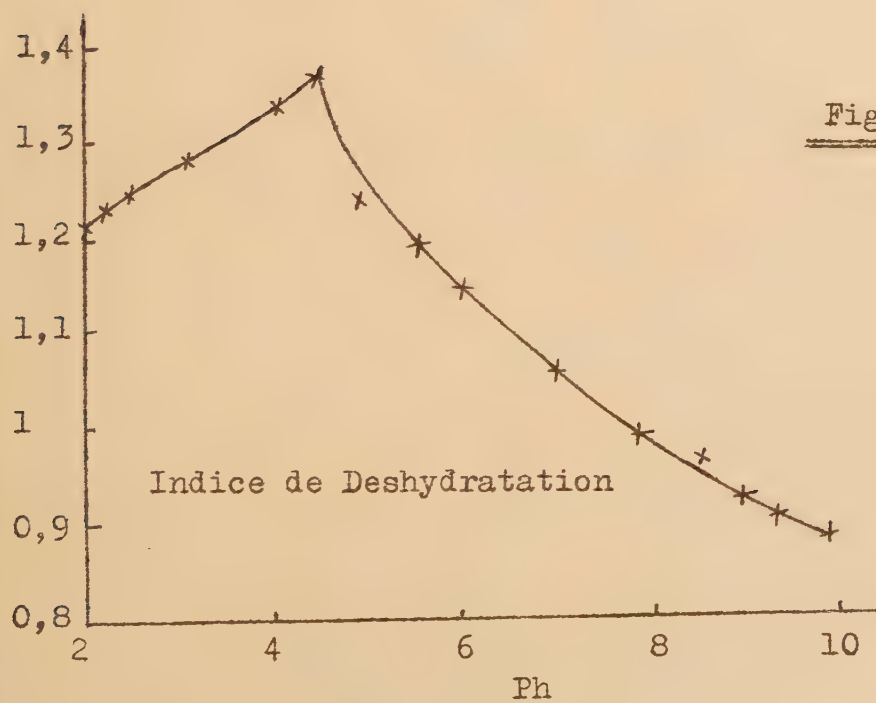


Fig. 21



SERIE VII

TABLEAU 32

REMOUILLAGE DES CUIRS

SAIS	pH	APRES 24 HEURES	APRES 48 HEURES	APRES 72 HEURES
32	2,	léger. ^t remouillé	remouillé	
33	2,26	- -	-	
34	2,44	partiel. ^t -	presque remouillé	remouillé
35	3,15	- -	- -	-
36	4,08	- -	- -	-
37	4,5	très léger. ^t -	- -	-
38	4,95	{ non remouillé	partiel. ^t remouillé	presque ent- remouillé
39	5,47	{ une partie flotte en surface	- -	remouillé
40	6,0	très légèrement remouillé	presque remouillé	-
41	6,97	presque ent. ^t remouillé	remouillé	-
42	7,90	- -	-	
43	8,5	remouillé		
44	9,0	-		
45	9,25	-		
46	9,70	-		

Le tannage au zirconium donne donc un cuir se comportant peu différemment du cuir au chrome au cours de la neutralisation, mais offrant cependant une résistance moindre à l'hydrolyse puisque ce dernier peut donner une valeur de W.B. de 100. D'autre part le maximum de stabilité du cuir au chrome se trouve à pH un peu plus élevé.

Nous avons effectué des essais de remouillages de ces différents cuirs secs. Pour cela nous avons placé un gramme de cuir dans 50 cm³ d'eau et l'avons soumis à l'agitation; les résultats sont consignés dans le tableau 32.

Ces essais ont permis de noter que les cuirs au zirconium se remouillent très mal en particulier les essais à pH 4,5 et 5, ce qui constitue une analogie avec le cuir au chrome et confirmerait une combinaison très stable du zirconium et de la substance peau.

II - COMPORTEMENT DU CUIR AU COURS DE LAVAGES A L'EAU TRES PROLONGES

Nous avons vu précédemment (page 48) que l'opération du lavage n'éliminait pratiquement pas la zircone du cuir au zirconium, mais éliminait des quantités importantes d'ion sulfate. Nous en avons conclu que le complexe fixe était susceptible de s'hydrolyser et de céder de l'acide sulfurique sous l'action de l'eau. Nous avons voulu nous rendre compte jusqu'à quel point cette hydrolyse pouvait être poussée, et quelle quantité d'acide sulfurique pouvait être éliminée. Nous avons également tenté de vérifier si cette élimination d'acide sulfurique avait une influence sur les propriétés des cuirs obtenus.

Nous avons effectué 4 essais de tannage sur des copeaux représentant 5 gr. de peau sèche à l'absolu dans des bains renfermant 5 % de ZrO₂ de la même façon que dans les essais précédents.

Nous avons ensuite soumis les copeaux de cuir à des lavages successifs avec 50 cm³ d'eau distillée sous agitation. Nous nous sommes assurés qu'après 3 heures de contact, il s'était établi un équilibre entre le bain de lavage et les copeaux. En effet, des essais pratiqués dans les mêmes conditions durant une demi journée n'ont pas éliminés des quantités d'acide sulfurique plus grandes. Nous avons donc fixé la durée des lavages à 3 heures.

Dans les bains résiduels des 17 premiers lavages, nous avons pu doser l'acide sulfurique volumétriquement, au moyen d'une microburette. A partir du 17ème lavage, la quantité d'acide sulfurique éliminée, bien que positive, était trop faible pour pouvoir être dosée et nous nous sommes contentés de déterminer le pH des bains résiduels (tableau 33).

A partir du second lavage, il n'y avait plus de zircone présente dans le bain résiduel.

Le pH des eaux résiduaires était encore nettement acide après le 30ème lavage; nous avons renoncé à pratiquer des lavages successifs, nous les avons remplacés par un lavage continu en faisant passer de l'eau distillée sur l'essai à raison de 1 litre en 10 heures toutes les 24 heures, au moyen du petit appareillage dont nous donnons un croquis ci-contre (fig. 10).

Après 10 jours de lavage dans ces conditions, les variations de pH devenant très faibles, nous avons fait passer sur nos essais des quantités plus fortes d'eau, soit 10 litres en 20 heures.

Dans le cas de ces lavages continus, nous faisons passer l'eau continuellement sur l'essai pendant 10 heures pour les premiers lavages de 1 litre, et 20 heures pour les lavages de 10 litres; puis nous laissons en contact les copeaux et l'eau pendant 14 heures pour les lavages de 1 litre et 4 heures pour les lavages de 10 litres, et c'est sur le bain ainsi obtenu que nous déterminons le pH.

Nous avons suspendu les essais lorsque le pH est devenu très voisin de celui de l'eau distillée, du laboratoire, soit pH5. Nous avons représenté les résultats sur un graphique, en exprimant en abscisse les volumes d'eau de lavage, et en ordonnée le pH des eaux de lavage à l'équilibre. (Tableau 34. Fig. 11).

Dans la première portion de la courbe figurent les lavages successifs avec 50 cm³ d'eau, dans la 2ème portion les lavages par passage continu d'un litre d'eau en 24 heures et dans la 3ème portion, les lavages par passage continu de 10 litres d'eau en 24 heures. L'examen de la courbe montre que les techniques différentes des lavages n'ont pas modifié le phénomène de désorption, car la courbe obtenue est une courbe parabolique parfaitement régulière.

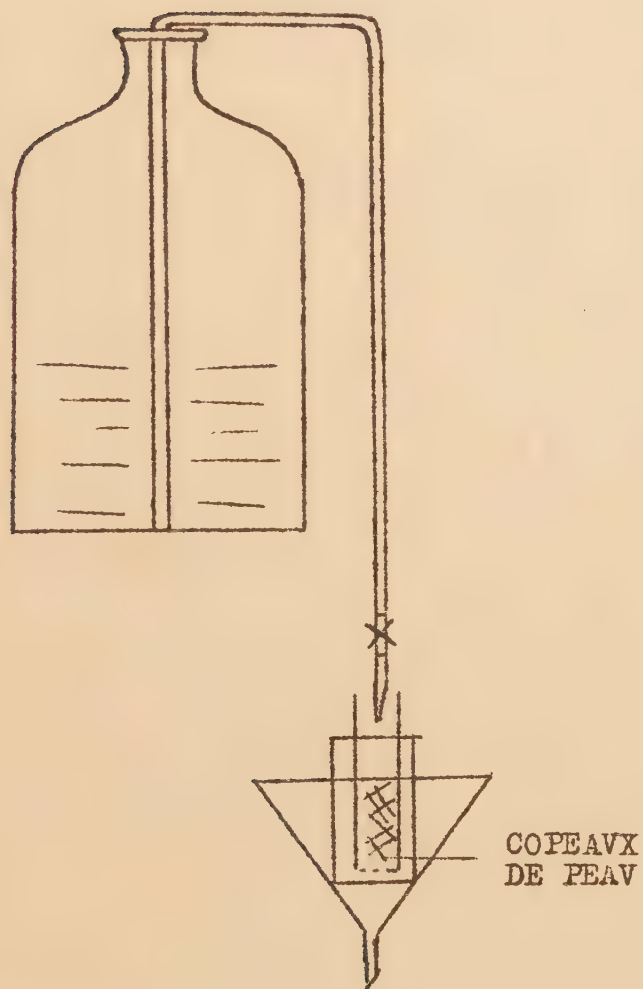
Les chiffres qui ont permis de construire cette courbe sont donnés dans les tableaux 33 et 34.

Les copeaux obtenus en fin d'opération, c'est-à-dire, après un lavage très prolongé, ont été recueillis et séchés. Ils ont conservé un aspect de cuir, ils sont blancs et bien défibrés. Nous avons effectué sur ces copeaux de cuir les mêmes déterminations analytiques que celles que nous avons effectuées sur le cuir immédiatement après tannage.

Les résultats, consignés dans le tableau 35, nous montrent, si on les compare à ceux du cuir avant lavage, une augmentation de gonflement, une augmentation du taux de zircone, due à la diminution du taux d'ion sulfate. Ceux-ci n'ont d'ailleurs pas été complètement éliminés par ces lavages prolongés (nous avons vu déjà que dans le cas d'une neutralisation avec les agents alcalins, il faut attendre pH 6,2 pour l'élimination totale des ions SO₄).

Si l'on considère le taux d'ion sulfate restant dans le cuir après lavage prolongé, on constate qu'il est extrêmement faible. D'autre part, le graphique représentatif du lavage montre que celui-ci aurait pu être encore prolongé et éliminé de l'acide sulfurique.

Fig. 22



DISPOSITIF POUR LAVAGE CONTINU

En effet, la perte quotidienne, après le passage de 125 litres d'eau est extrêmement faible, mais néanmoins positive.

Il nous paraît certain que des lavages indéfiniment prolongés élimineraient la totalité de SO_4 et il est probable que le composé substance dermique - zircone restant, présenterait encore les propriétés d'un cuir.

Nous pouvons donc en conclure, que l'effet tannant dans le tannage au zirconium doit être attribué aux ions Zr et non pas aux ions d'un complexe zircone-acide sulfurique, bien que, au cours du tannage, il paraisse nettement que ce soit un tel complexe qui soit fixé par la peau.

Il est à noter que ces lavages à l'eau prolongés ne peuvent pas être envisagés comme méthode de neutralisation du cuir; en effet cette méthode est beaucoup trop longue et fastidieuse.

Volume d'eau et durées des lavages	ESSAI I		ESSAI II		ESSAI III		ESSAI IV	
	pH	SO ₃ Total	pH	SO ₃ Total	pH	SO ₃ Total	pH	SO ₃ Total
Bain résiduaire	0,92	0,440	0,88	0,461	0,90	0,454	0,93	0,454
Lavage 50 cm ³ 3h.	1,45	0,129	1,47	0,131	1,42	0,137	1,44	0,137
-	1,84	0,044	1,85	0,041	1,81	0,041	1,88	0,0414
-	2,11	0,020	2,13	0,018	2,10	0,018	2,19	0,0194
-	2,30	0,0144	2,26	0,012	2,28	0,012	2,31	0,0121
-	2,43	0,0093	2,44	0,0092	2,38	0,0092	2,40	0,0099
-	2,46	0,0074	2,45	0,0086	2,43	0,0086	2,46	0,0088
- 6 h.	2,51	0,0073	2,47	0,0074	2,46	0,0074	2,47	0,0079
- 24 h.	2,54	0,0068	2,51	0,0073	2,50	0,0073	2,57	0,0065
- 4 h.	2,57	0,0065	2,54	0,0061	2,56	0,0061	2,51	0,0066
-	2,63	0,0059	2,60	0,0056	2,61	0,0056	2,60	0,0056
-	2,67	0,0048	2,67	0,0046	2,67	0,0048	2,63	0,0048
-	2,70	0,0047	2,70	0,0042	2,71	0,0042	2,71	0,0044
-	2,77	0,0033	2,75	0,0034	2,76	0,0034	2,75	0,0037
-	2,73	0,0037	2,72	0,0041	2,72	0,0041	2,72	0,0042
-	2,83	0,0032	2,79	0,0035	2,78	0,0037	2,78	0,0033
-	2,83	0,0032	2,84	0,0031	2,81	0,0034	2,81	0,0035
-	2,90	0,003	2,80	0,0029	2,90	0,0032	2,87	0,0039

TABLEAU 34

LAVAGES CONTINUS DU CUIR TANNE AU ZIRCONIUM

VOLUME D'EAU ÉCOULE	pH	VOLUME D'EAU ÉCOULE	pH	VOLUME D'EAU ÉCOULE	pH
in résiduaire	0,92	50 cm ³	3,01	1 litre	4,14
50 cm ³	1,45	-	3,03	-	4,20
-	1,84	-	3,04	-	4,23
-	2,11	-	3,05	-	4,25
-	2,30	-	3,04	-	4,29
-	2,43	-	3,08	10 litres	4,50
-	2,46	-	3,07	-	4,61
-	2,51	-	3,09	-	4,68
-	2,54	-	3,10	-	4,80
-	2,57	-	3,11	-	4,85
-	2,63	1 litre	-	-	-
-	2,67	-	-	-	-
-	2,70	-	-	-	4,91
-	2,77	-	3,69	-	-
-	2,73	-	3,82	-	4,93
-	2,83	-	3,90	-	-
-	2,83	-	3,98	-	-
-	2,90	-	4,03	-	4,95
-	2,92	-	4,06		
-	3	-	4,10		

DIMINUTION DE L'ACIDITE DU CUIR AU COURS DU L'VAGE PROLONGE

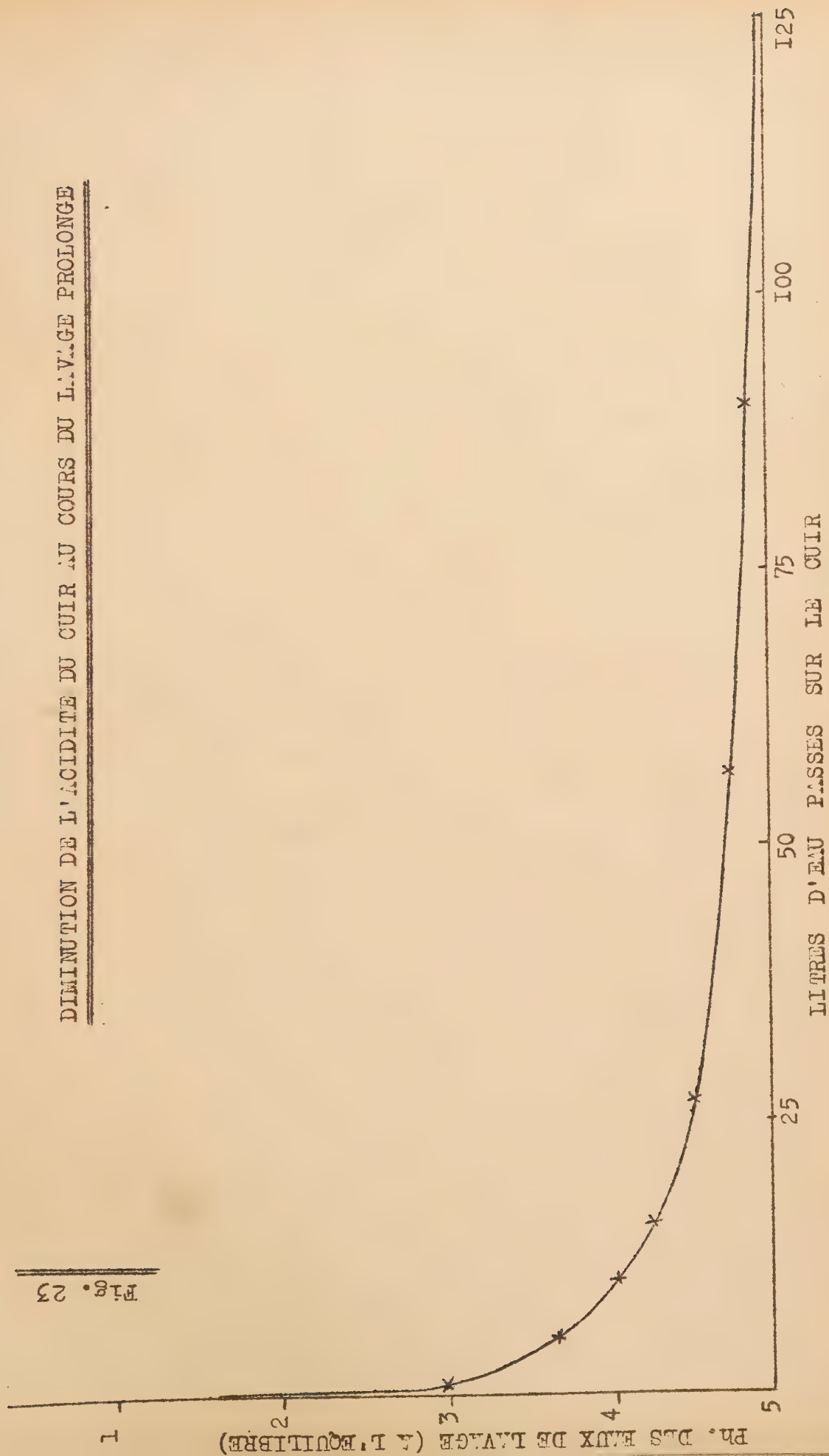


Fig. 23

SERIE V III

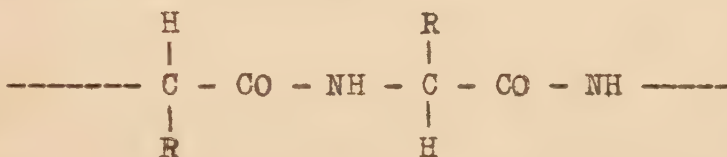
ESSAIS	GONFLEMENT	Indice de déshydratation	Substance dermique % cuir sec	Résistance à l'Hydrolyse		Cen- dres %	ZrO ₂ %	SO ₃ %	ZrO ₂ %	SO ₃ %	Colla- Collag.
				Substance dermique dissoute % cuir sec	W.B.						
Cuir non lavé	154	1,30	72,7	44,76	40	14,3	14,3	10,02	19,6	13,8	
Cuir lavages prolongés	167	1,19	73	32,8	55,2	16,6	16,6	2,3	22,8	31	

CHAPITRE VII

BLOCAGE DE FONCTIONS CHIMIQUES DE LA PEAU

Au cours des précédents chapitres, nous avons vu qu'il se fixait sur la peau un complexe sulfatozirconique de rapport constant, rapport que ni l'acidification, ni la basification du bain de tannage, ne semblait faire varier. Dans les essais suivants nous avons essayé de déterminer sur quelles fonctions chimiques de la peau cette fixation avait lieu.

La peau en tripe, comme l'on sait, essentiellement constituée par du collagène, peut être représentée par un réseau d'acides aminés liés entre eux par une fonction aminée d'un, et une fonction acide d'un autre, sous forme de longues chaînes "chaîne peptidique" sur lesquelles se greffent des chaînes latérales à fonctions libres représentées sur le schéma par la lettre R.



Les fonctions libres sont essentiellement des fonctions acides et aminées, les acides aminés formant l'armature possédant souvent plusieurs de ces deux fonctions : lysine, arginine, acides aspartique, glutamique....

Dans le cas des autres tannages minéraux, il est maintenant le plus généralement admis, que c'est avec les fonctions chimiques libres des chaînes latérales que les sels métalliques réagissent principalement, pour donner le cuir.

Pour effectuer l'étude de la fixation du complexe sulfatozirconique, il nous a paru logique de bloquer successivement les fonctions acides et aminées libres de la peau et de voir les répercussions que de telles modifications de la peau apportent au tannage ultérieur au zirconium.

- DESAMINATION OU BLOCAGE DES FONCTIONS AMINEES DE LA PEAU -

Dans le cas d'une fixation sur les fonctions aminées de la peau l'élimination plus ou moins complète de ces dernières ou bien leur blocage, devrait diminuer de façon très sensible la fixation du complexe sulfato-zirconique.

- Désamination de la peau par HNO_2 -

Pour la désamination de la peau, nous avons utilisé la

.....

méthode indiquée par MEUNIER et SCHWEIKERT (48) et basée sur la réaction



Les essais ont été effectués sur des copeaux de peau correspondant à 5 Gr. de peau sèche à l'absolu. Les copeaux remouillés comme il a été indiqué précédemment ont été placés dans 200 cm³ d'eau et 100 cm³ d'une solution de nitrite de sodium à 20 %. Après agitation d'une heure, nous avons ajouté 14 gr. d'acide acétique glacial et nous avons agité pendant 24 heures.

Le lendemain nous avons lavé les copeaux de cuir trois fois pendant 1/2 heure avec 750 cm³ d'eau. Le pH des dernières eaux de lavage était de 5,2. La peau ramenée à un poids de 20 Gr. par essorage a été tannée dans un bain à 5 % de ZrO₂ selon notre méthode habituelle.

Immédiatement après désamination, les copeaux présentaient une coloration jaune citron, après tannage au zirconium et au cours du séchage à l'air, ils sont devenus orangés probablement par oxydation de composés nitrosés.

Les bains résiduaux et les bains de lavage ont été analysés ainsi que le cuir, les résultats sont consignés dans les tableaux 36 et 38.

3 - Blocage des fonctions aminées par le formol.

Maintenant il est normalement admis que dans le cas du tannage au formol, ce dernier se fixe sur les fonctions aminées de la peau. Nous avons donc également effectué un blocage partiel de ces fonctions par tannage au formol.

Le prétannage au formol a été effectué de la façon suivante :

Les copeaux de cuir correspondant toujours à 5 Gr. de peau sèche ont été traités après remouillage dans un bain de la composition suivante :

NaHCO ₃ N/4	200 CC
NaCl	2 Gr.
Formol commercial (30%)	2 cm ³ .

La durée de ce prétannage a été de 24 h.; la peau a été ensuite lavée 3 fois pendant une demi heure avec 125 cc. d'eau, ce qui amenait son pH à 5,4; elle a été essorée de façon à obtenir un poids de 20 Gr. Le tannage au sulfate de zirconium a été effectué comme pour l'essai précédent, dans un bain à 5 % de ZrO₂.

Les résultats de l'analyse des bains résiduaux de tannage et de lavage, ainsi que du cuir sont exposés dans les tableaux 37 & 38.

.....

I - ESSAI DE TANNAGE SUR LA PEAU DESAMINEE

TABLEAU 36

ESSAI	Bains	Volume	pH	ZrO ₂ total	ZrO ₂ %	SO ₃ total	SO ₃ %	ZrO ₂ SO ₃ pondéral
49	Bain résiduaire Premier lavage Deuxième lavage	43 50 50	0,98 1,49 1,86	0,041 0,0025 0	0,095 0,005	0,506 0,130 0,033	1,178 0,260 0,065	0,08 0,019

II - ESSAI DE TANNAGE SUR LA PEAU PREALABLEMENT FORMOLEE

TABLEAU 37

ESSAI	Bains	Volume	pH	ZrO ₂ total	ZrO ₂ %	SO ₃ total	SO ₃ %	Formol	ZrO ₂ SO ₃ Pondéral
50	Bain résiduaire Premier lavage Deuxième lavage	43 50 50	0,97 1,55 1,90	0,0215 0,001 0	0,050 0,002 0	0,500 0,110 0,032	1,161 0,220 0,063	0,0058	0,043 0,008

III - ANALYSE DES CUIRS TANNES APRES DESAMINATION OU FORMOLAGE ET CALCUL de ZrO₂ ABSORBE SO₃

TABLEAU 38

ESSAIS	Traitement Préalable	Gonfle- ment % cuir	Indices de déshy- drata- tion	Cendres ZrO ₂ %	ZrO ₂ total dans les bains	ZrO ₂ total absorbé par la peau	SO ₃ absorbé par la peau	ZrO ₂ abs. SO ₃ abs. Pondéral (p.calcul)
49 50	Désamination Formolage	125 118	1,60 1,70	14,9 14,75	9,10 9,15	0,956 0,977	0,764 0,772	1,26 1,27

Les copeaux de cuir tannés après prétannage au formol présentent un aspect cuir plus satisfaisant que celui des cuirs tannés au zirconium seul, si l'on en juge par leur défibrillation et leur souplesse.

Les résultats exposés dans les tableaux 36 - 37 - 38 montrent que dans les deux cas, désamination ou formolage, les bains de tannage ont été épuisés, que le rapport $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ absorbé reste constant et qu'il est sensiblement identique à celui du tannage de la peau normale non prétannée (voir tableau 4), les teneurs en ZrO_2 et SO_3 du cuir sont d'ailleurs sensiblement identiques à celles que l'on constatait dans les cuirs n'ayant pas subi de désamination ni de prétannage au formol.

Nous pensons donc que la fixation ne se fait pas sur les fonctions amides de la peau et nous avons été amené à envisager la fixation par les groupements carboxyles.

II - BLOCAGE DES GROUPEMENTS CARBOXYLES DE LA PEAU -

Nous avons effectué ce blocage de deux manières par méthylation et par tannage au chrome.

A - Blocage par méthylation -

Nous avons effectué ce blocage par méthylation comme BOWES et KENTEN (49) l'avaient déjà fait dans une étude du tannage au chrome. C'est le procédé de BLACKBURN, CARTEA et PHILIPP (50) que nous avons utilisé. Ces auteurs ont étudiés la méthylation de la gélatine et du collagène à l'aide de sulfate neutre de méthyle en solution tampon à pH 7, ou à l'aide d'iodure de méthyle. Ce dernier produit très volatil est d'une manipulation délicate, nous avons préféré le premier procédé.

Nous avons utilisé des copeaux de parchemin, comme pour tous nos essais; comme solution tampon nous avons adopté l'acétate de sodium, la peau y gonflant moins que dans les tampons au phosphate.

Il a été effectué deux essais sur 15 grammes de peau sèche; dans le premier essai nous avons opéré exactement comme BLACKBURN et PHILIPP (51)

Dans le 2ème essai nous avons ajouté du sulfate de sodium cristallisé à raison de 10 % du bain. La peau a été amenée au pH désiré par traitement préalable dans une solution d'acétate de sodium

Le bain de méthylation avait la composition suivante :

0 gr.35 acétate de sodium	} par gramme de peau
0,2 cm ³ sulfate de méthyle	
15 cm ³ eau	
	sèche

La méthylation était effectuée dans des poudriers agités mécaniquement, six méthylations successives ont été faites d'une durée chacune de 90 minutes. La méthylation, réaction d'estérification étant faite ici en milieu aqueux est très vite arrêtée et l'on est obligé de faire plusieurs estérifications successives. Le P_H de chaque bain résiduaire a été mesuré.

Les copeaux méthyles ont été ensuite lavés 3 fois $1/4$ d'heure avec 25 cm³ d'eau (15 cm³ par gramme de peau sèche).

La peau gonfle beaucoup dans le cas de l'essai 1 et nous sommes arrêtés à six méthylations car les copeaux avaient tendance à se désagréger. Pour l'essai 2 renfermant du sulfate de sodium, le gonflement a été faible durant la méthylation, mais est apparu au cours des lavages.

Parallèlement à ces deux essais, a été effectué, un essai de méthylation sur copeaux secs dans un mélange de méthanol et d'anhydride acétique; d'après les indications de BLACKBURN et PHILIPP (51) il y aurait alors à la fois méthylation des fonctions acides libres et acétylation comme il résulte des observations qu'ASHLEY et HARRINGTON (52) ont faites lors de la réaction de la thyroxine avec un tel milieu.

Cet essai a été effectué sur 15 Gr. de copeaux secs avec:

150 cm³ méthanol

15 cm³ anhydride acétique

la durée de la méthylation sous agitation a été de 1 jour. Les copeaux ont été ensuite lavés 4 fois avec 225 cm³ d'eau.

Nous avons partagé les copeaux méthyles de ces 3 essais en trois parts :

$1/3$ a été séché à l'air et a servi à doser la quantité de CH_3 absorbée selon la méthode de ZIESEL modifiée (voir p. 42).

Les deux autres tiers des copeaux ont été tannés l'un au chrome, l'autre au zirconium, en même temps qu'un essai sur peau non méthylée. Les tannages ont été effectués à raison de 5 % de Cr_2O_3 ou de ZrO_2 du poids de peau en tripe initial, à l'aide d'une solution d'alun de chrome à basicité 30 et d'une solution de sulfate de zirconium pur. Le volume du bain a dû être porté à 400 % (du poids de peau en tripe initial) par suite du fort gonflement de la peau (l'eau de gonflement étant comptée dans le volume du bain).

Le tannage a été conduit comme pour les autres essais. Pour les essais au chrome nous avons noté une variation très nette dans l'aspect des copeaux secs par rapport à l'essai témoin; ils sont de teinte vert noir et moins défibrés. Pour les essais au zirconium, il n'y a pas de différence très nette.

Les résultats de l'analyse de ces cuirs sont consignés dans le tableaux 39.

.....

ESSAIS	METHYLATION	pH Fin de Tanna- ge	Indice de déshy- drata- tion	CH ₃ pour 100 Gr collagène		Substan- ce dermique % cuir sec	% cuir sec	pour 1Gr col- lagène en mil- limolé- cule	Différence avec le témoin	
				après méthyla- tion	après tanna- ge				%	en milli- molécule pr 1 G. collagène
TANNAGE AU CHROME										
51	Témoin	3,24	1,62			83,6	7,35	0,58		
52	(CH ₃) ₂ SO ₄	3,18	0,35	1,24	1,02	84,5	5,76	0,45	-22,4	- 0,13
53	(CH ₃) ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄	3,18	0,60	1,01	0,86	87,4	5,90	0,445	-23,2	- 0,135
54	CH ₃ OH+(CH ₃ CO)O	3,18	1,54	0,44	0,38	87,2	5,50	0,416	-28	- 0,165
TANNAGE AU ZIRCONIUM										
55	Témoin	1,12	1,13			73,1	14,81	1,65		
56	(CH ₃) ₂ SO ₄	1,03	0,68	1,24	0,81	73,7	14,76	1,63	1,2	- 0,02
57	SO ₄ (CH ₃) ₂ +Na ₂ SO ₄	1,03	0,77	1,01	0,68	73,4	14,5	1,60	3,0	- 0,05
58	CH ₃ OH +(CH ₃ CO)O	1,07	1,68	0,44	0,36	73,7	15,0	1,66	0,6	+ 0,01

Les pH de fin de tannage, identiques dans chaque série, permettent bien une comparaison.

Nous voyons que la fixation du chrome par la peau diminue avec la méthylation, la diminution est de l'ordre de 20 à 30 % pour les conditions des essais. BOWES et KENTEN (49) mentionnent un abaissement de 70 % mais aucune indication n'est donnée dans "Progress of Leather Science" sur la manière dont a été opéré leur méthylation. De toute façon, nous pensons pouvoir affirmer que dans le cas du tannage au chrome, il y a fixation par les groupements carboxyles de la peau.

Pour le tannage au zirconium nous ne notons pas de différence de fixation, ce qui est confirmé par l'aspect des copeaux. Cette absence de différence ne peut être imputée à une hydrolyse de l'ester méthylé en milieu acide, puisque nous retrouvons dans le cuir après tannage, sinon la totalité, du moins une forte proportion du CH_3 dosé après méthylation. La fixation par les groupements carboxyles libres de la peau ne semble donc pas pouvoir être envisagée.

B - Blocage des fonctions acides par tannage au chrome.

Nous venons de voir que dans le cas du tannage au chrome, une partie de celui-ci se fixait sur les fonctions carboxyles de la peau. Il nous a paru intéressant de vérifier la possibilité d'une superposition des tannages au chrome et au zirconium puisque ce dernier ne semble pas se fixer sur les fonctions carboxyles de la peau.

A cet effet dans une première série d'essais nous avons effectué les tannages suivants :

- N° 59 - tannage au chrome à 15 % Cr_2O_3
- 60 - tannage au chrome 15 % Cr_2O_3 + tannage au zirconium 5% ZrO_2
- 61 - tannage au zirconium 15 % ZrO_2
- 62 - tannage au zirconium 15 % ZrO_2 + tannage au chrome 5% Cr_2O_3

Ces valeurs s'entendent % du poids de peau en tripe.

Le tannage au chrome pour les essais 59 et 60 a été effectué dans le même bain, à l'aide d'une solution d'alun de chrome, bafifiée à 30° Schorlemmer. Le volume du bain était de 250 % et le tannage a duré 1 jour 1/2. Il a été suivi de trois lavages d'une demi heure avec 300 % d'eau. L'essai 59 a été séché. L'autre moitié (essai 60) a été retanné dans une solution de sulfate de zirconium à raison de 5 % ZrO_2 du poids de peau en tripe, dans un bain à 400 %, le tannage étant conduit comme habituellement.

Le tannage au zirconium pour les essais 61 et 62 est également effectué dans un même bain à 15 % de ZrO_2 comme ci-dessus.

L'essai 61 a été séché; tandis que l'essai 62 a été retanné au chrome à raison de 5 % de Cr_2O_3 exactement comme pour les essais précédents.



Le cuir au chrome au cours du retannage au zirconium (essai 60) abandonne une certaine quantité de chrome dans le bain et fixe une quantité de zirconium importante sensiblement égale à celle fixée dans un tannage normal à 5 % de ZrO_2 .

Le cuir retanné au chrome après tannage au zirconium à 15 % de ZrO_2 (essai 62) fixe encore une quantité importante de chrome sans céder de zirconium; les conditions dans lesquelles ce 2ème tannage a été effectué étant cependant peu favorable (grande acidité de la peau).

Ceci nous a incité à mettre une 2ème série d'essais dans laquelle nous avons effectué une neutralisation à pH 4,5 des cuirs obtenus après les premiers tannages, soit au zirconium, soit au chrome, de manière à avoir des conditions de pH peu différentes entre les 1er et 2ème tannages. Tous les tannages ont également été effectués à 15 % d'oxyde, de manière à permettre une comparaison plus facile.

Les essais étaient donc les suivants :

- N° 63 tannage au chrome 15 % Cr_2O_3
- 64 tannage au chrome 15 % Cr_2O_3 + tannage au zirconium 15% ZrO_2
- 65 tannage au zirconium 15 % ZrO_2
- 66 tannage au zirconium 15 % ZrO_2 + tannage au chrome 15% Cr_2O_3

Les tannages ont été conduits de la même manière que pour les essais précédents. La neutralisation intermédiaire a été effectuée après les 2 lavages à l'aide de bicarbonate de sodium jusqu'à pH 4,4, elle a été suivie de deux lavages d'un quart d'heure.

Après neutralisation les essais 63 et 65 ont été séchés tandis que sur les essais 64 et 66 était effectué le 2ème tannage, tannage au zirconium pour le cuir déjà tanné au chrome, tannage au chrome pour le cuir déjà tanné au zirconium.

Les résultats de l'analyse des cuirs de ces différents essais figurent dans le tableau 40.

Ils montrent que la peau tannée à 15 % de zirconium peut encore absorber une même quantité de chrome que la peau directement tannée au chrome, lorsqu'on a soin de la neutraliser avant le 2ème tannage.

Le cuir au chrome, du fait de la grande acidité du bain de tannage au zirconium, est partiellement détanné. Il fixe une quantité presque égale de zircone à celle de la peau directement tannée au zirconium.

Ceci nous amène à penser que la fixation du zirconium ne se fait pas avec les mêmes liaisons que le tannage au chrome



puisque'il peut se fixer une quantité égale de chrome avec ou sans tannage préalable au zirconium. Ceci confirme également les essais précédents, faits sur peau partiellement décarboxylée par méthylation.

Au terme de ces essais nous croyons pouvoir dire que la fixation du zirconium ne se fait ni sur les fonctions aminées, ni sur les fonctions carboxyliques de la peau.

TABLÉAU 40

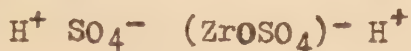
TANNAGE AU CHROME ET AU ZIRCONIUM

ESSAIS	TANNAGES	Substance dermique % cuir sec	Cendres % cuir sec	ZrO ₂ % cuir sec	ZrO ₂ POUR 100 gr. de collagène	Cr ₂ O ₃ % cuir sec	Cr ₂ O ₃ pour 100gr de collag.
59	Cr ₂ O ₃ 15 %	81,6	8,35			8,35	10,25
60	Cr ₂ O ₃ 15 % +ZrO ₂ 5%	67,1	17,4	14,38	21,4	3,02	4,5
61	ZrO ₂ 15 %	58,6	24,2	24,2	41,3		
62	ZrO ₂ 15 % +Cr ₂ O ₃ 5 %	57	26,4	24,0	42	2,4	4,22
63	Cr ₂ O ₃ 15 %	81,2	8,10			8	10
64	Cr ₂ O ₃ 15% +ZrO ₂ 15%	56,2	24,9	21,82	38,8	3,12	5,39
65	ZrO ₂ 15 %	58,9	24	24	40,7		
66	ZrO ₂ 15 % +Cr ₂ O ₃ 15%	53,9	26,7	21,6	40	5,1	9,47

CHAPITRE VIII

THEORIE DU TANNAGE AU ZIRCONIUM

Lorsque Somerville fit part de ses travaux au Congrès annuel de l'Association Américaine des Chimistes du Cuir en 1942, une discussion suivie la communication (16). J.A. WILSON émit alors la suggestion que le tannage au sulfate de zirconium ne serait pas un tannage cationique, mais que le sulfate de zirconium peut s'écrire :



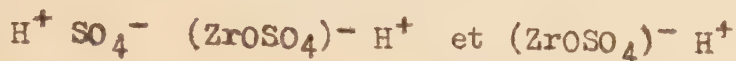
et il admettait que ce sont les 2 ions H qui se combinent avec 2 groupes aminés de la peau et sont liés ensemble par électrovalence ce qui expliquerait la rapide fixation des sels de zirconium à des valeurs de pH très basses, le zirconium étant alors sous forme d'anions. SOMERVILLE critiqua immédiatement ce point de vue en partant du fait que la neutralisation de 50 % de l'acidité du sel influençait peu le tannage; et il supposait alors que l'on était en présence d'une réaction différente de celle de la peau avec les sels de chrome, fer ou aluminium car autrement elle s'effectue au même pH et il pensait que le tannage au zirconium pourrait être plutôt apparenté aux tannages au tungstène molybdène.

Ici il est bon de noter croyons-nous que l'hydroxyde de zirconium, précipite à un pH très inférieur à ceux du chrome, du fer, de l'aluminium et que d'autre part on remarque que le maximum de tannage est obtenu pour une valeur de pH proche de celle du pH de précipitation de l'hydroxyde (54).

Dans sa dernière communication au Congrès annuel des Chimistes du cuir américains de 1949, SOMERVILLE (18) exprima l'idée que dans le tannage au sulfate de zirconium, le zirconium est à l'état cationique, il s'appuie pour cela sur :

- l'absence de précipitation du zirconium par le chlorure de baryum lorsqu'il fait réagir ce dernier à température ordinaire sur des solutions de sulfate de zirconium contenant 2,5 Gr. de ZrO_2 % .
- d'autre part, sur le fait noté par RUER (53) d'un dépôt électrolytique de zirconium métallique sur la cathode au cours du passage d'une solution d'oxychlorure de zirconium dans l'appareil de transfert de COEHN.
- sur le fait d'un mauvais tannage avec des solutions de sulfate de zirconium renfermant de fortes proportions d'acide organique hydroxylique formant des complexes dans lesquels le zirconium est à l'état anionique.
- enfin en s'appuyant sur nos essais de tannage sur peau désaminée (14)

Nous partageons le point de vue de SOMERVILLE : la fixation du sulfate de zirconium par l'électrovalence sur les fonctions aminées de la peau ne peut être retenue. En dehors des essais mentionnés ci-dessus, si l'on écrit $(SO_4)_2Zr$ sous forme d'un biacide le complexe fixé par la peau aurait un rapport $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ égal à celui du sulfate de zirconium on prendrait n'importe quelle valeur entre celle des rapports $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ dans les sels



selon que l'on ferait varier plus ou moins la concentration en acide sulfurique du bain de tannage. Or, nous avons vu qu'il n'en était rien et que c'est un complexe dont le rapport $\frac{ZrO_2}{SO_3}$ est toujours constant qui se fixe sur la peau. Nous avons par ailleurs démontré l'impossibilité d'écrire le sulfate de zirconium sous cette forme.

Une fixation par liaison de coordination avec les fonctions aminées ne peut pas davantage être retenue puisque la destruction de celle-ci n'amène pas de variation dans le tannage, et de plus nous pouvons ici noter que nous sommes en zone acide pour laquelle les groupements aminés de la peau possèdent une charge positive et qu'il a été établi dans le cas du chrome que ces groupements forment plus sûrement des liaisons de coordination avec le chrome lorsqu'ils sont sous forme non chargée (55)

L'hypothèse d'un tannage par liaison directe de l'ion zirconium avec les fonctions acides de la peau nous paraît devoir être maintenant éliminée, puisque le blocage des fonctions carboxyles soit par méthylation, soit par tannage au chrome ou par picklage préalable de la peau à saturation n'a pas amené une diminution sensible du taux de zirconium fixé.

Le tannage au zirconium ne semble donc pas avoir lieu par réactions mettant en jeu des liaisons d'électrovalence.

Nous avons noté un nouveau point de différence entre ce tannage et le tannage au chrome :

Des essais de tannage effectués à raison de 5 % de ZrO_2 avec une solution préparée à froid et avec la même solution portée à l'ébullition (comme indiqué au chapitre 3 de la 1ère partie de ce travail) et qui renfermait, la première uniquement le sel ionisé et la 2ème : 14 % de Zr à l'état de sel normal ionisé et le reste à l'état de sel non cationique, ont donné des résultats identiques. Ces essais semblent indiquer que le pouvoir complexant du zirconium et, en particulier, la présence de complexe cationique joue un moins grand rôle dans ce tannage que dans le tannage au chrome.

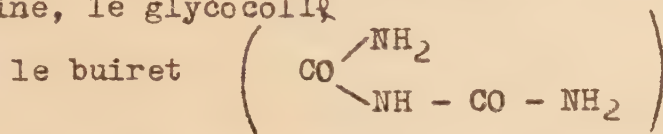
Par son grand pouvoir de fixation et le pH auquel il est effectué, il présente certaines analogies avec le tannage végétal, cependant les points de ressemblance que nous avons notés avec le tannage au chrome : même comportement à la neutralisation, température de rétraction élevée (90° C) et résistance au lavage à l'eau et au remouillage font que l'on peut considérer le tannage au

zirconium non comme un tannage purement physique ou pseudo tannage mais comme un vrai tannage.

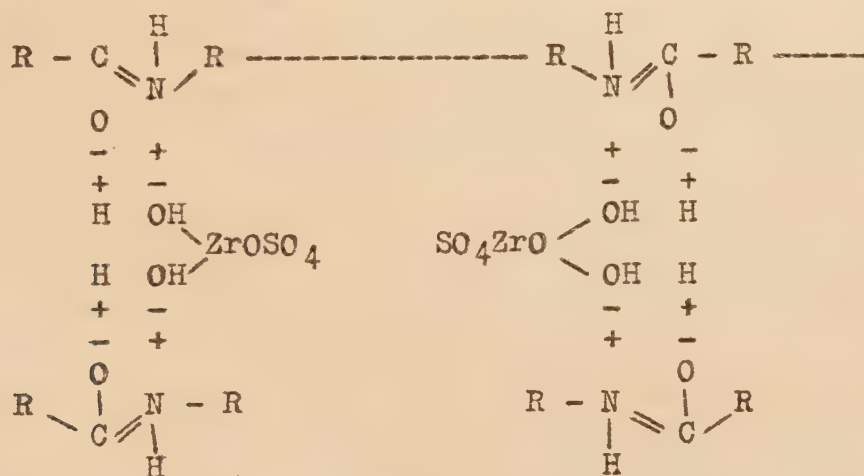
Nous avons dernièrement (15) exprimé l'idée que l'explication chimique de ce tannage ne pourrait être que celle d'une fixation par valence de coordination et plus particulièrement avec les fonctions peptidiques de la peau.

Depuis nous avons eu connaissance des récents travaux du Docteur SCHWERTKERT (17) qui admet également une fixation par les fonctions peptidiques.

Par ses travaux qui ont porté sur le produit Zircotan N ou sulfate de zirconium basifié à 50° Sch. et sur leur comportement avec la gélatine, le glycocoll



il arrive à la conclusion que seules des combinaisons complexes "aquotisées" de zirconium sont en état d'exercer une action tannante; car c'est seulement sous cette forme que le sulfate de zirconium forme en solution des combinaisons complexes anodiques actives au point de vue tannage (des essais avec addition d'acide citrique confirment en effet les travaux de SOMERVILLE). Comme d'autre part, il résulte de ses essais que les groupements CO et NH de la chaîne peptidique prennent tous deux part à la réaction, il représente comme suit l'incorporation de la matière tannante à base de zirconium entre les chaînes polypeptiques du collagène et de la gélatine.

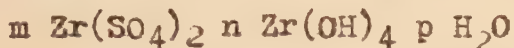


représentation qui montre comment grâce à l'incorporation du zirconium dans la structure de la peau, les chaînes polypeptidiques des protéines orientées parallèlement sont reliées les unes aux autres et comment ceci amène une consolidation de structure irréversible de l'édifice moléculaire du collagène.

L'hypothèse de la consolidation du réseau protéique par liaisons internes entre les chaînes peptidiques réalisées par l'agent de tannage a déjà été émise, dans le cas du tannage au chrome,

par GUSTAVSON (58), KUNTZEL (56), KUNTZEL et RIESS (57), mais, dans le cas du tannage au chrome, ces liaisons ne seraient que secondaires, la fixation s'effectuant surtout sur les groupements aminés et carboxyliques libres du collagène.

Dans la première partie de notre travail, nous avons vu que les sels de zirconium basiques pouvaient s'écrire sous la forme



formule qui met en évidence l'existence de groupements hydroxyles liés au zirconium et capables de se combiner par liaison hydrogène avec des groupements NH de la chaîne peptidique.

L'étude de la neutralisation des liqueurs de sulfate de zirconium nous a de plus montré que, dans les solutions qui correspondent aux liqueurs de tannage, les sels de zirconium existent très vraisemblablement sous forme de grosses molécules.

Nous pourrions donc concevoir le tannage au zirconium comme la fixation de longues chaînes de molécules de sel de zirconium ($m \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n \text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot p \text{H}_2\text{O}$)r entre les chaînes du réseau peptidique par liaison hydrogène au moyen des groupements OH^- du sel basique, et ceci d'autant plus facilement que le pH très bas du milieu réactionnel favorise la distension des chaînes peptidiques (il est bien entendu que nous n'excluons pas la possibilité d'autres liaisons. Ceci expliquerait le taux important d'oxyde de zirconium fixé.

De plus, on comprend que les lavages à l'eau ou la neutralisation du cuir n'amène pas de modification, ni dans la teneur en oxyde de zirconium fixé, ni dans l'aspect du cuir; les ions sulfate n'étant pas directement liés au collagène sont seulement détachés par hydrolyse de la chaîne macromoléculaire sans modification des liaisons de cette dernière avec la peau.

Ainsi se trouverait partiellement confirmée l'idée que nous avons émise antérieurement (14), selon laquelle l'effet tannant doit être attribué aux ions Zr et non pas aux ions d'un complexe zircone-acide sulfurique, bien qu'au cours du tannage, il semble que l'on fixe un tel complexe.

Cette théorie nous permettrait en outre d'envisager un type de tannage minéral par des hautpolymères dans lequel, outre le zirconium, pourrait figurer le silicium (les solutions de silice renferment aussi des molécules polymérisées et on observe également dans le cas du tannage à la silice, une fixation massive de SiO_2 en milieu très acide.

Ce tannage prendrait place en outre à côté de ceux que l'on effectue avec des tanins végétaux et des tanins synthétiques qui sont des composés polyhydroxylés polymérisés.

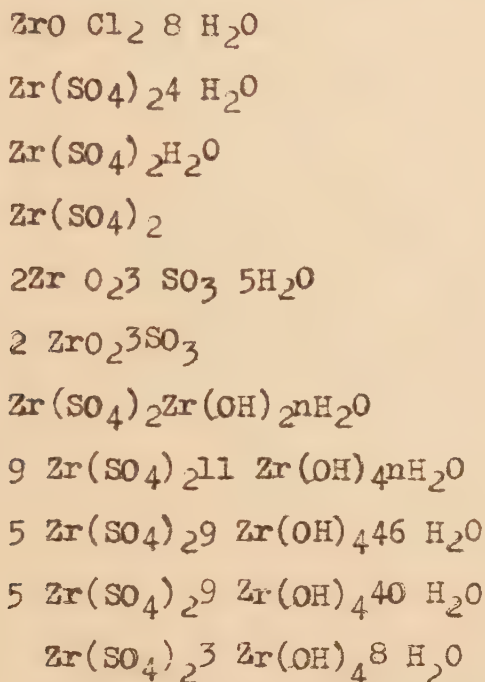
REFERENCES DE LA 2^{ème} PARTIE

- 1 - GARELLI - Atti R. Acad. der Linci Roma (5) 16 - 1532 - (1907)
- 2 - SOMERVILLE ... A.P. 1940610, 20 - 1 - 1933, 19-12-1933
C. 1934 - 1 - 1756
- 3 - D.R.P. 642485/KL 28-11-1934.
AP 2129854 21-11-1935
EP 449027 18-12-1934
Collégium (21) 183 - 1937. Cuir Techn. (26) 231-1937.
J.A.L.C.A. (34) 119 (1939)
- 4 - D.R.P. 643087/K1 28-11-1934 Collégium (21) 186 - (1937)
AP 2117811 21-11-1935 Cuir Techn. (26) 231 - (1937)
EP 449249 15-12-1934 JALCA (33) 393 - (1938)
J.I.S.L.T.C. (20) 527 - (1936)
- Tchécoslo. P. 60794 22 - 11 - 1935
- 3 & 4-F.P. 798137 23-11-1935
- 5 - DRP 649047/KL 9-11-1935 - collégium (21) 481-(1937)
AP 2127304 (23) 115-(1939)
EP 466135 9-11-1935 Cuir Techn (27) 14 - (1938)
EP 812916 4-11-1936 JALCA. (34) 118-(1939)
20- 5-1937 J.I.S.L.T.C. (21) 593-(1937)
C.A. (36) 1802-(1942)
- 6 - AP 2264414 2-12-1941
- 7 - EP 917317 12- 7-1945
- 8 - PAQUET M. Congrès Paris, Septembre 1949. Sté Int. Chimistes cuir
- 9 - SOMERVILLE IC-JALCA. (37) 381 - 390 (1942)
JALCA. (37) 524 - (1942)
- 10 - SOMERVILLE & H.G. TURLEY JALCA (37) 391- (1942)
- 11 - SOMERVILLE & H.G. TURLEY JALCA. (38) 326- (1943)
- 12 - SOMERVILLE & H.G. TURLEY JALCA. (43) 345- (1948)
- 13 - T. SCHACKOWSKY et HG FROLIET Kolloid Z. (97) 336 - (1941)
G.A. (37) 1293 - (1943)
- 14 - P. CHAMBARD & R. LASSERRE. Doc. Cuir-Bulletin AECIC. (11) 1-1949
- 15 - R. LASSERRE Congrès Paris Septembre 1949. S. Int. Chimistes cuir.
- 16 - JALCA (37) 624 - 1942
- 17 - SCHWEIKERT. Internationale kartothek der leder litteratur
Zurich (2) 73 - 1949
- 18 - SOMERVILLE IC & W.S. RAW JALCA (44) 784 - 1949
- 19 - W. BUSER Thèse Berne 1943
- 20 - CHARLOT & BEZIERS Méthode moderne d'analyse qualitative
- 21 - CHARLOT & BEZIERS - - - quantitative 1945
p. 195-332
- 22 - A. CLAASEN & J. WISSER Rev. trav. Chim. Pays B. (61) 103-119 (1942)
- 23 - GHEVESY & K. KIMURCE J. Am. Chem. Soc. (47) 25 40 (1925)
V. COPPIETERS. Ing. Chim. 22 179-210 233-61 (1938)
- 24 - A. CLAASEN & J. VISSER Rev. trav. chim. Pays Bas (62) 172 (1943)
- 25 - STIASNY - Gerbereichemie ohromgerbung p. 538
- 26 - KOLT - Z. Anorg. Chem. (83) 146 (1913)
- 27 - ABASSI - Thèse Lyon - 1935
- 28 - AW. THOMAS JALCA (15) 504 (1920)
- 29 - PIERRON Compte rendu 216 - 185 - (1943)
- 30 - SELISBERGER - JALCA. (43) 226 - (1948)

- 31 - L. MEUNIER "La Tannerie" tome I p. 568
- 32 - P. CHAMBARD Doc.cuir-Bull. AECIC.(10) 135 - (1948)
- 33 - L. MEUNIER, P. CHAMBARD & A. JAMET JSLTC.(9) 203 (1925)
- 34 - P. CHAMBARD & H. JULLIEN Doc. Cuir-Bull. AECIC.(8) 8 (1946)
- 35 - P. CHAMBARD & R. LASSERRE Doc. Cuir-Bull. AECIC(9) 57(1947)
- 36 - FAHRION - Chemiker Zeitung (75) 888 - 1908
Le Cuir Techn. (2) 99-107 (1909)
- 37 - ZIESEL Monatsk - (6) 989 - (1885) (7) 406 (1886)
- 38 - Quantitative organic microanalysis based on the method of
Fritz Pregl 4ème édition Londres p. 146.
- 39 - Baernstern - J.biochem (97) 663
- 40 - E.P. White Ind. Eng. Chem. analys. () 207. 1944
- 41 - Cl. PREVOST - Traité de Chimie organique Grignard - tome V
p. 622
- 42 - Schorlemmer JSLTC.(2) 57-155.245-310 (1918)
(5) 63 - (1921)
- 43 - Procter & Mac Candlish. Colleg. (5) 247 (1907)
- 44 - M. FALINSKI Thèse Paris 1941 p. 52 - 69
- 45 - GUSTAVSON - Handbuch der Gerberichemie and Leder fabrication
II Band 2 Teil p. 182
- 46 - MC. LAUGHIN & ADAM JALCA.(35) 44 (1940)
- 47 - THEIS & JACOBY JALCA.(36) 260 (1941)
- 48 - MEUNIER & SCHWEIKERT JISLTC (19) 350 (1935)
- 49 - BOWES ET KENTEN "Progress in leather Science 1920-1945"
Bristish Leather Mfrs.Res. Assoc. London 1948 Tome III p.535
- 50 - BLACKBURN - Cartea & Philipp. Bioch. J. (35) 627 - (1941)
- 51 - BLACKBURN & PHILIPP Bioch. J. (38) 171 - (1944)
- 52 - ASLHY & HARRINGTON Bioch.J. (23) 1178 (1929)
- 53 - RUER Z. Anorg. Chem. (54) 196 - (1907)
- 54 - BOWES "Progress in leather Science 1920 - 1945 "Bristish
Leather M. frs Res.Assoc.London 1948 tome III p. 527.
- 55 - BOWES idem p. 537
- 56 - A. KUNTZEL Angev. Chem. (50) 308 - 1937
Collég. 625 (1936)
- 57 - KUNTZEL & RIESS Collégium 138 - 635 - 646 - (1936)
- 58 - K.H. GUSTAVSON JALCA.(26) - 35 - (1931)
Stiasny Festschrift Darmstadt 1937.

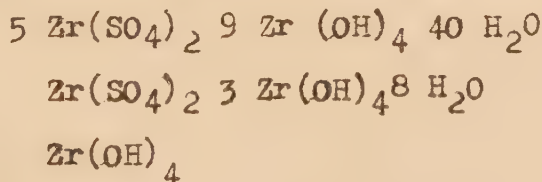
CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les différentes préparations des sels de zirconium effectuées selon les indications d'auteurs antérieurs, nous ont conduit à des produits rappelant dans leurs grandes lignes ce que ces auteurs avaient constaté. L'étude thermogravimétrique des différents sels normaux et basiques nous a permis de leur attribuer les formules générales suivantes :

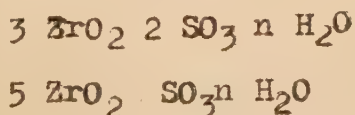


L'existence du radical zirconyle apparaît très peu vraisemblable et l'on peut rejeter les dénominateurs de chlorure de zirconyle pour $\text{ZrO Cl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ et de sulfate acide de zirconyle pour $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.

Les études potentiométriques et calorimétriques de la neutralisation des solutions de sulfate de zirconium ont confirmé l'existence de :



et la possibilité d'existence de :



.....

Elles nous ont en outre permis de donner une interprétation du phénomène d'hydrolyse des solutions de sulfate de zirconium et fait entrevoir l'existence de sels basiques polymérisés dans ces solutions.

L'étude du tannage au sulfate de zirconium nous a montré que les meilleures conditions de tannage correspondent à un milieu très acide (pH inférieur à 1,8); cependant, pour que le cuir présente les meilleures caractéristiques, il doit être neutralisé à pH 4,5. Nous avons vu qu'il se fixait sur la peau un complexe basique, pour lequel le rapport moléculaire $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{SO}_3}$ est voisin de 0,85 et que les variations de conditions de tannage ne semblent pas le faire varier. Des lavages à l'eau très prolongés ont éliminé la presque totalité des ions SO_4 et montré qu'un cuir ne renfermant que de la zircone possède encore les propriétés "cuir".

En outre, le blocage ou les destructions des fonctions carboxyliques et aminées libres de la peau n'ont pas influencé le taux d'oxyde de zirconium fixé par cette dernière.

L'ensemble de ces observations faites au cours de différents essais de tannage, et les connaissances que nous ont apportées l'étude des sels et solutions de sulfate de zirconium nous ont permis d'émettre une théorie du tannage au zirconium.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1^{ère} PARTIE - CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES SELS DE ZIRCONIUM

Chapitre I - Généralité sur les sels de zirconium et méthodes analytiques utilisées	3
- II - Préparation de ces sels et études thermogravimétrique de leur décomposition	7
- III - Comparaison des solutions de sulfate de zirconium à 2,5 % ZrO_2 préparées à froid et portées à l'ébullition	26
Courbe de neutralisation potentiométrique	26
Courbe de neutralisation calorimétrique	28
Passage sur des résines échangeurs d'ions	30
REFERENCES DE LA 1 ^{ère} PARTIE	33

2^{ème} PARTIE - CONTRIBUTION A L'ETUDE DU TANNAGE AU SULFATE DE ZIRCONIUM

Chapitre I - Historique du tannage au zirconium	35
- II - Méthodes analytiques utilisées	37
- III - Influence de la concentration de la liqueur tannante et influence de l'addition de Na_2SO_4	46
- IV - Influence de la basification	51
- V - Influence de l'acidification	57
- VI - Neutralisation du cuir	62
1°) par addition de sels alcalins	62
2°) par lavage continu à l'eau	64
- VII - Tannage sur peau dont les fonctions chimiques ont été partiellement bloquées	67
blocage des fonctions aminées	67
blocage des fonctions carboxyles	69
- VIII - Théorie du tannage	74

REFERENCES DE LA 2^{ème} PARTIE

<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	80
------------------------------	----

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

Théorie et mesure du gonflement de la cellulose et des
protéines fibreuses en milieu aqueux

Vu :

les membres du Jury

M. PRETTE

R. PÂRIS

J. COLONGE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Pour le Doyen :
l'Assesseur,

H. EYRAUD

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 9 JUIN 1950

Le Recteur

André ALLIX.

